ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée
pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3ème CYCLE

PHYSIQUE DES SOLIDES

par

MAZAUD Alain, Lucien

SUJET: *Propriétés électriques aux basses températures de composés à transfert de charges: $(TMTSeF)_2-PF_6$, $(TMTSeF)_2-NO_3$, $(TMTTF)_2-PF_6$. Influence d'une pression hydrostatique.*

Soutenue le 8 Juillet 1981.....devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL Président
JEROME
ZUPPIROLI
LIBCHABER

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée
pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3ème CYCLE

PHYSIQUE DES SOLIDES

par

MAZAUD Alain, Lucien

SUJET: *Propriétés électriques aux basses températures de composés à transfert de charges: $(TMTSeF)_2-PF_6$, $(TMTSeF)_2-NO_3$, $(TMTTF)_2-PF_6$. Influence d'une pression hydrostatique.*

Soutenue le 8 Juillet 1981.....devant la Commission d'examen

MM.FRIEDEL Président
JEROME
ZUPPIROLI
LIBCHABER

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents, à mes amis

REMERCIEMENTS

Ce mémoire rapporte un travail accompli au laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay. Je remercie très vivement Mr. Le Professeur J. Friedel de m'y avoir accueilli, je le remercie également de bien vouloir présider mon jury.

Tous mes remerciements vont à Mr. D. Jérome qui est à l'origine de ce travail et qui l'a quotidiennement dirigé.

Je tiens à remercier MM. A. Libchaber et L. Zuppiroli de l'intérêt qu'ils ont manifesté envers ce travail.

Je remercie tout particulièrement Mme C. Weyl et Mr. M. Ribault pour leur aide très précieuse et les discussions très instructives.

Je voudrais également remercier Mr. A. Andrieux; sa compétence sans faille est appréciée de tous.

Mes remerciements vont de même à D. Mailly pour les échanges fructueux et amicaux que nous avons eus.

Je remercie très vivement Mmes C. Souffez, H. Thaissen et Y. Dufour qui ont transformé mon manuscrit en ce joli fascicule.

Je profite enfin de cette occasion pour remercier les enseignants de la Faculté des Sciences qui ont su me faire aimer la physique.

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction	1
Présentation des Composés	5
Pourquoi des mesures sous pression	8
Techniques Opératoires	9
Mesures de résistivité	18
Les Electrons de conduction. Description qualitative	21
Le gaz électronique - Remarques théoriques	28
$(TMTSeF)_2 - PF_6$	41
$(TMTSeF)_2 - NO_3$	56
$(TMTT\bar{F})_2 - PF_6$	58
Conclusion	59
Appendice : Le réfrigérateur à dilution	61

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547316_0009

INTRODUCTION

Pendant longtemps, l'homme a dû se contenter d'affiner et de purifier les matériaux que la nature met à sa disposition, selon des techniques parametrées à l'échelle macroscopique (pierre polie; filature; choix des pressions, températures et concentrations des réactions chimiques).

La connaissance de la structure atomique de la matière et celle de certaines règles du jeu de sa construction (liaisons chimiques) ont permis la synthèse de corps qui, présentant des propriétés nouvelles et variées, bouleversent l'élaboration et la conception des objets les plus divers.

En chimie organique, on obtient à faibles prix de légères fibres qui s'étirent et se déforment plus ou moins facilement (selon la température). Le nylon 6-6 par exemple, fruit d'une polymérisation directionnelle présente une disposition de ses liaisons "en accordéon", le long d'une chaine.

Malgré leur grande variété, les matériaux plastiques ne possèdent jamais d'orbitales délocalisées; isolants ils ne peuvent remplacer les fils métalliques.

La recherche de conducteurs de synthèse s'est développée autour de familles de corps qui présentent des directions privilégiées, d'un point de vue structural et électronique. Elle fut stimulée à l'origine par les travaux de Little (1) qui suggéraient une structure unidimensionnelle capable de produire une température de transition supraconductrice élevée: rappelons que cette phase de parfaite conduction, caractéristique de certains métaux et alliages, ne se maintient jamais au delà de 25 K, à cause semble-t-il de la nature même du couplage B.C.S.

On distingue:

- Les sels d'ions complexes métalliques: $(K\ Pt(CN)_4Br_{0,3},3H_2O)$.
- Les polymères $(CH)_x$, $(SN)_x$: chaque molécule apporte un électron célibataire qui se délocalise.

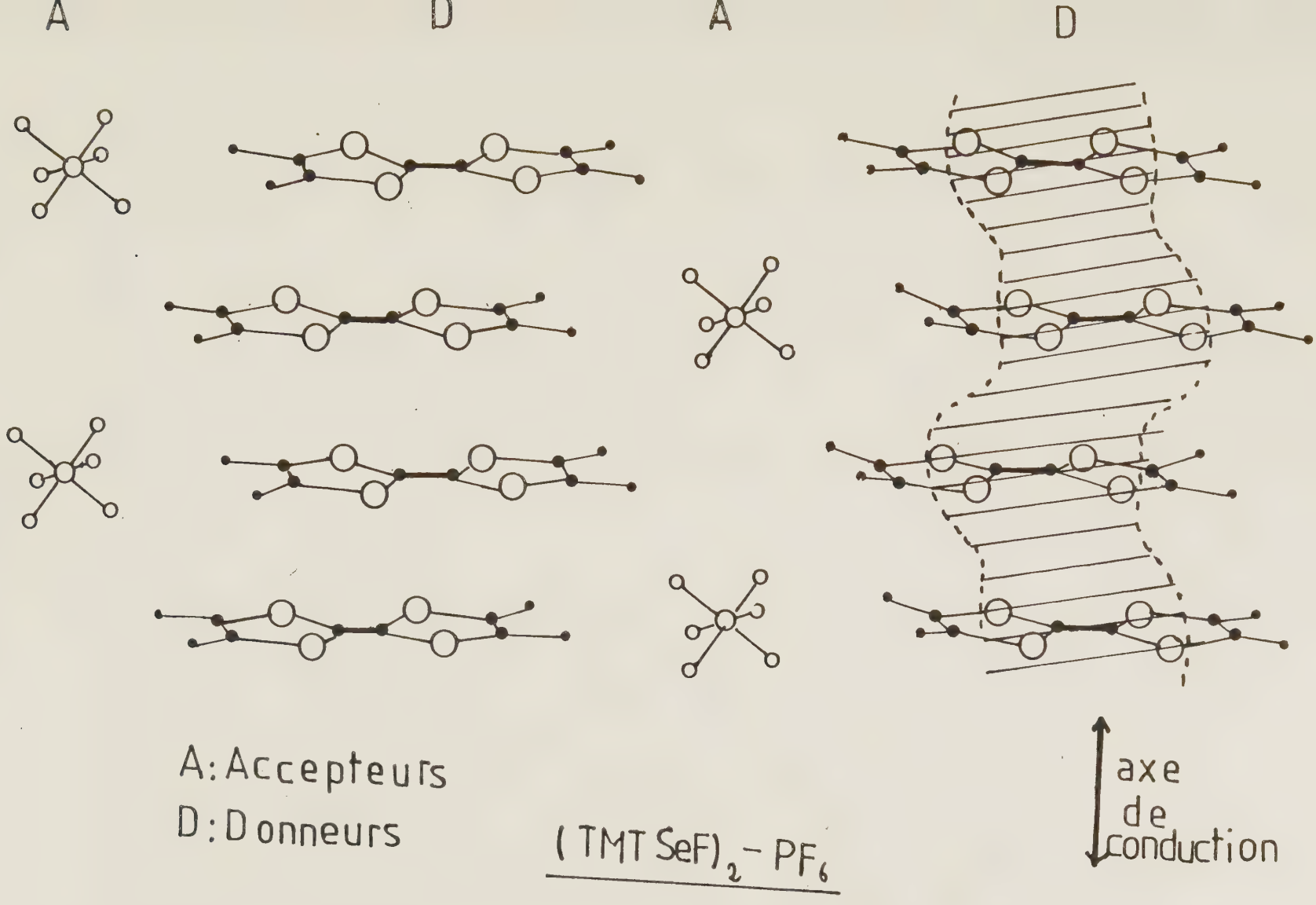


Figure 1: La conduction électrique provient des recouvrements orbitaux entre molécules planes empilées.
Les groupements minéraux assurent le remplissage partiel d'un type de bandes (transfert de charges).

- Les sels à transfert de charges, formés de deux types de molécules d'électro affinités différentes. Le transfert crée alors un remplissage partiel d'une bande d'états délocalisés.

LES SELS ORGANIQUES A TRANSFERT DE CHARGES

Structure générale:

Ce sont des assemblages ordonnés de deux types de molécules A et D. L'une, A, attire les électrons, comparativement à D qui en cède facilement. NaCl est ainsi un sel à transfert de charges: pour que les couches électroniques extérieures soient complètes, chaque atome de chlore capture un électron et vide un état associé au sodium.

Les corps étudiés possèdent des orbitales délocalisées, provenant de recouvrements entre molécules organiques identiques, disposées le long de chaînes parallèles entre elles. Chacune des molécules empilées présente des orbitales saturées dirigées normalement à son ossature plane.

L'échange d'électrons, entre chaines donneuses et acceptrices, permet un remplissage partiel d'une des bandes, condition nécessaire au passage du courant électrique.

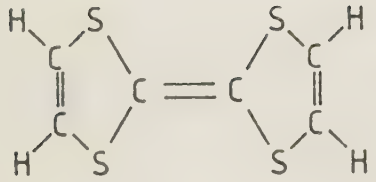
De structure unidimensionnelle, ces corps associent à des caractéres métalliques (conductivité, réflectivité optique) des propriétés spécifiques aux cristaux ioniques (rigidité, clivage).

Classification:

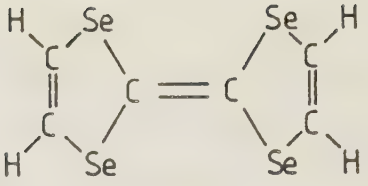
Pour certains composés, chaque type de molécules donne naissance à des chaines conductrices parallèles et alternées (TTF-TCNQ par exemple); d'autres tels $(TMTSF)_2$-X ne présentent qu'une seule sorte de chaines: les groupements minéraux X ne participent pas directement à la conduction, mais permettent par transfert de charges celle des empilements organiques $(TMTSeF)_n$.

Selon le cas on parle de composés "mono" ou "bi" chaines.

Donneuses

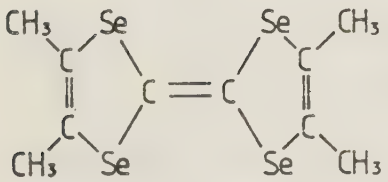


TTF

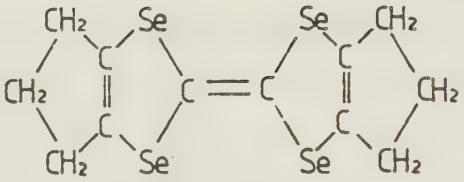


TSeF

Donneuses

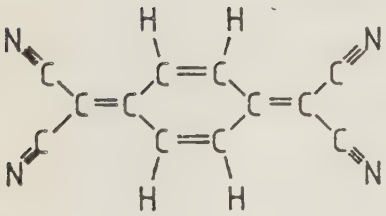


TMTSeF

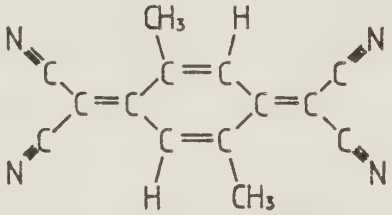


HMTSeF

Acceptrices



TCNQ



DMTCNQ

Figure 2: Principales molécules organiques

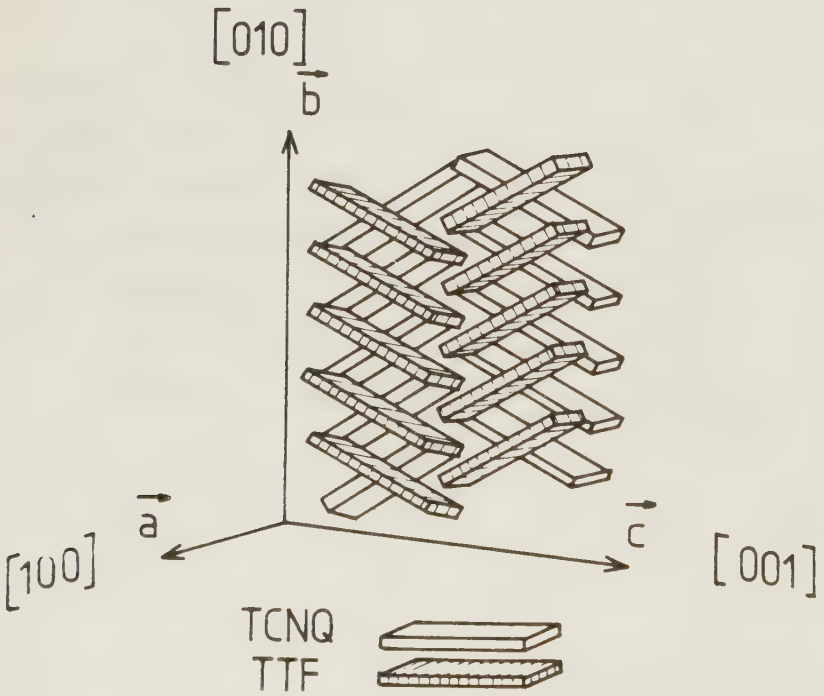


Figure 3: Structure de TTF-TCNQ

Principales molécules donneuses d'électrons fig.:

- TTF tétratiofulvalène
- TSeF tétrasélénofulvalène
- TMTTF tétraméthyltétratiofulvalène } Les hydrogènes sont
- TMTSeF tétraméthyltétrasélénofulvalène } remplacés par des groupements méthyl
- HMTSeF tétraméthyltétrasélénofulvalène

Les principales acceptrices sont: fig

- TCNQ
- DMTCNQ
- Des groupements minéraux compacts X :(X= PF_6, NO_3, AsF_6..)

  PF_6 : hexafluorure de phosphore

  NO_3 : trioxyde d'Azote

  AsF_6: hexafluorure d'Arsenic

La structure générale des composés $(TMTSeF)_2$-X est présentée plus loin; celle de (TTF)-(TCNQ), sel à transfert de charges partiel, est donnée à titre d'exemple fig.

Cette thèse rapporte les mesures effectuées sur $(TMTSeF)_2$-PF_6, $(TMTSeF)_2NO_3$ et $(TMTTF)_2$-PF_6, produits selon des méthodes électrolytiques. Les composés $(TMTSeF)_2$-X ont été synthétisés par le laboratoire de K.Bechgaard, qui a mené une première étude à pression atmosphérique.

POLES D'ATTRACTION

On s'intéresse au comportement électronique de ces composés, et à leur conduction électrique en particulier. La relative simplicité de leur structure(un seul type de chaines conductrices) fait espérer une classification aisée des phénomènes observés.

Les principales interrogations concernent:

1) La nature des liaisons chimiques; l'état fondamental observable aux basses températures (rôle des couplages interchaines).

2) Les régimes prétransitionnels, dont l'importance dépend en particulier de l'anisotropie de la structure du gaz électronique conducteur.

3) D'une façon plus générale, les différents modes de conduction électrique, aux diverses pressions et températures.

Cette énumération n'est certes pas exhaustive.

L'aspect unidimensionnel du gaz électronique permet une modélisation théorique assez poussée, cependant les liens avec l'expérience ne sont pas toujours clairs.

La mise en évidence, aux pressions supérieures à 12 Kbar et pour des températures inférieures au ° Kelvin, de la supraconductivité de $(TMTSeF)_2-PF_6$, peut paraitre secondaire (conditions d'observation très difficiles). Il s'agit cependant d'une première pour de tels composés, et l'intérêt de la compréhension de ce phénomène est indéniable.

La grande variété des comportements observés, leur grande sensibilité à de légères modifications paramagnétiques ou structurales posent également de nombreux problèmes d'interprétation.

(1) Sur ce sujet:

- W.A.Little, Phys.Rev.134 A 1416 1964
- W.A.Little, Scientific American Fev.65
- W.A.Little, Phys.Rev.156, 396, 1967
- W.A.Little "Low Dimensional Cooperative Phenomena" H.J.Keller, Plenum Press B 25 1976.

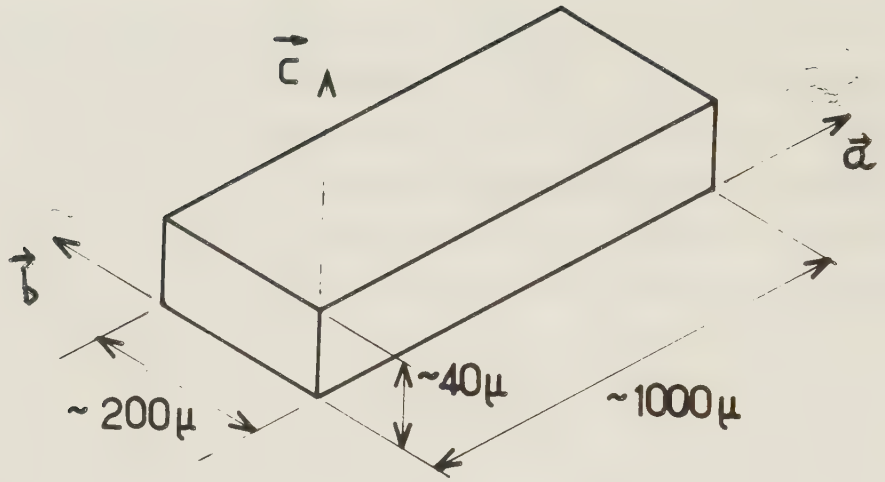
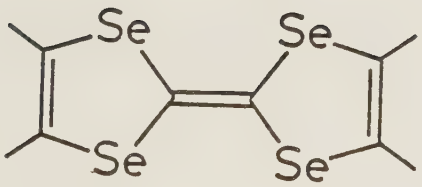


Figure 1: dimensions typiques



TMTSF

Figure 2: La molécule empilée

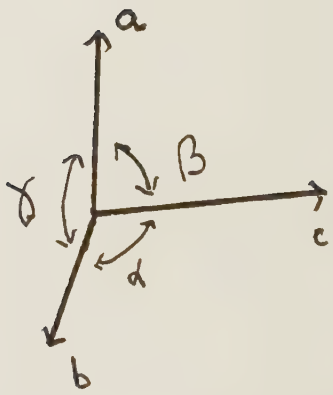


Figure 3: Maille triclinique

a 7,297 Å	α = 83,39°
b 7,711 Å	β = 86,27°
c 13,522 Å	γ = 71,01°

PRESENTATION DES COMPOSES

DESCRIPTION STRUCTURALE(figs 1, 2, 3, 4, 5)

De forme parallelépipèdique allongée, les échantillons se développent contre une électrode plongée dans le solvant du bain de préparation. Leurs dimensions typiques sont 1mm x 100 µm x 80 µm.

Ils se clivent et se brisent aisément; ni malléables ni ductiles, ils offrent les propriétés mécaniques d'un cristal ionique, malgré leurs reflets métalliques.

La structure cristallographique de $(TMTSeF)_2-PF_6$ est précisée figure 3 , les autres composés n'en diffèrent que légèrement de ce point de vue (1).

La maille triclinique est de symétrie $P\bar{1}$; le motif, choisi pour mettre en évidence l'empilement des molécules organiques, en comporte deux contre un seul groupement minéral.

Les positions des ces derniers définissent par choix les noeuds du réseau.

Remarques:

Les molécules organiques sont légèrement inclinées par rapport au plan $(\vec{c},\vec{b})$, de façon alternée le long d'une chaine: chacune voit le même environnement, une zone réciproque de largeur $\frac{2\pi}{a}$ (selon l'axe d'empilement) suffit à décrire une chaine.(a est la distance entre deux molécules voisines empilées).

LE TRANSFERT DE CHARGE: (1)

Compact et électronégatif, chaque groupement minéral devient ion négatif (PF_6^-, No_3^-..). Le transfert est total.

Les électrons capturés, localisés, ne participent pas directement à la conduction; leur départ au contraire, des chaines organiques créent un remplissage partiel de bandes d'états délocalisés(oxydation des molécules TMTSeF).

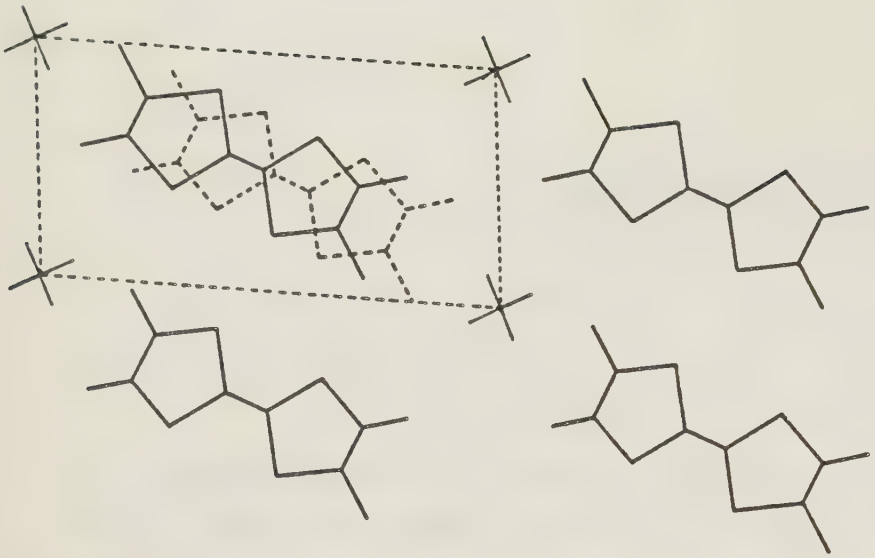


Figure 4: Vue selon l'axe d'empilement.

Figure 5:Vue selon b; la faible inclinaison des molécules planes n'est pas représentée.

Globalement, deux molécules planes ont cédé un électron: en l'absence de transfert elles en apporteraient 4 à une bande pleine; l'une des bandes est donc remplie aux 3/4.

La situation est différente de celle de TTF-TCNQ: le transfert, partiel, varie autour de 0,55 selon la pression appliquée (2).

Dans les composés $(TMTSeF)_2$-X ou $(TMTTF)_2$-X, il est fixé une fois pour toutes par la stoechiometrie et la très forte affinité des groupements X.

SURFACE DE FERMI : (hypothèse des électrons indépendants)(3)

Chaines totalement découplées: Si l'on suppose un recouvrement orbital entre molécules planes plus proches voisines, la relation de dispersion de l'énergie est sinusoidale. La largeur expérimentale de la bande de conduction est estimée à 1 électron volt (voir plus loin).

La surface de Fermi est alors constituée de 2 plans parallèles (situés à $\pm k_F$); la dégénérescence transverse est totale.

Faibles recouvrements orbitaux transverses:

S'il existe dans une direction transverse des intégrales de recouvrement suffisantes entre molécules planes de chaines voisines, on observe une conduction métallique à bande étroite.

La dégénérescence précédente est levée, la surface de Fermi comporte deux faces non planes en vis à vis.

Remarques

Un composé fortement unidimensionnel ne présentera pas de recouvrements d'orbitales de chaines différentes. Seules des corrélations (de type Van der Walls par exemple) créeront aux plus basses températures un ordre tridimensionnel (voir plus loin)

Selon l'axe $\vec{c}$, les molécules organiques sont séparées par les anions minéraux: la conduction est très faible.

Selon $\vec{b}$ il faut comparer la distance d'atomes métalliques (Sélénium) au diamètre de Van der Walls associé à cet élément.

Comme pour une molécule, de faibles variations de paramètres (distances) peuvent changer la nature de certaines liaisons chimiques.

La conductivité transverse (bandes étroites ou sauts) est toujours très inférieure à celle mesurée longitudinalement.

La nature des contre-ions influe sur la structure de bande longitudinale, leur rôle principal est cependant d'effectuer le transfert de charges.

POURQUOI DES MESURES SOUS PRESSION

On s'intéresse ici aux propriétés de transport: les mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique complètent d'autres investigations (Rayons X, RMN, Susceptibilité magnétique, capacité calorifique..).

ROLE DE LA TEMPERATURE

Selon sa valeur, une compétition entre divers comportements (modes électroniques ou structuraux) détermine des zones de prédominance.

ROLE DE LA PRESSION

A priori, une pression fluide hydrostatique change les mesures quantitatives, sans affecter profondément le comportement de l'échantillon, en l'absence de transition structurale.

En fait, il existe au sein d'un composé des distances critiques, de part et d'autre desquelles la nature d'une liaison chimique est fort différente (les diamètres de Van der Walls de certains atomes par exemple).

Permettant des variations de paramètres autour de leurs valeurs critiques, la pression peut engendrer de brusques transformations des propriétés électroniques.

Pour TTF-TCNQ, les expériences sous pression ont mis en évidence la nature collective des fluctuations de conduction (phénomène de commensurabilité).

TECHNIQUES OPERATOIRES

MONTAGE DES ECHANTILLONS (MESURES DE RESISTIVITE)

Le montage spécifique au pouvoir thermoélectrique est décrit plus loin.

Ils sont collés à de très fins fils d'or (diamètre 30 microns) qui assurent les liaisons électriques et mécaniques avec le reste du montage.

Les contacts se font par dépôts métalliques, obtenus après séchage d'une goutte de laque d'or ou d'argent. (Pour $(TMTSeF)_2-No_3$, on préfère l'or, non réactif avec le nitrate).

Deux échantillons sont simultanément étudiés: la souplesse des fils d'or minimise les contraintes inhomogènes qui interviennent lors de la solidification du fluide presseur en particulier. Les échantillons, fragiles, ne supporteraient pas des fixations rigides.

Les fils d'or sont reliés à un support de circuit intégré, enfiché sur un obturateur, ou sont directement fixés sur ce dernier.

A ce niveau, ils sont relayés par de fins fils de cuivre isolés, qui traversent l'obturateur pour déboucher vers l'extérieur du montage.

Une goutte de microsoudure assure chaque jonction.

L'installation des fils d'or, le choix des composés étudiés et les mesures de leurs dimensions s'effectuent sous un microscope binoculaire, à l'aide de pinces médicales.

Les échantillons sont alors pressurisés dans une chambre remplie d'isopentane, liquide inerte et très fluide.

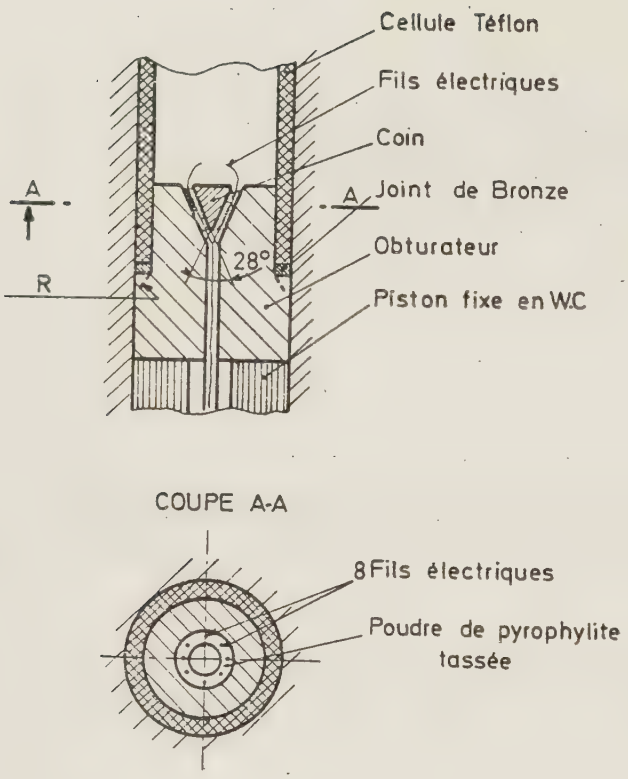


Figure 2: L'obturateur assure le passage des fils tout en préservant l'étanchéité du compartiment de mesure.
Cet obturateur appartient à la cellule autonome celui de l'enceinte liée au capillaire est d'un principe analogue.

APPAREILLAGES DE PRESSIONS (1), (2), (3)

L'obturateur (fig. 2)

De forme cylindrique, il est percé en son centre par un évidement en forme d'entonnoir qui assure le passage des fils entre les zones haute et basse pressions. Il est réalisé en cuivre-bérylium. Les fils sont disposés régulièrement contre la partie femelle conique de l'évidement, et noyés dans une poudre solide très fine, la pyrophilite. Une pièce mâle soumise à la pression vient s'ajuster, la poudre garantit l'étanchéité et prévient les courts-circuits (évasement des fils).

Dans les deux techniques utilisées(presse et capillaire et cellule autonome, l'obturateur assure le passage des fils de la zône pressurisée vers l'extérieur, tout en préservant l'étanchéité du compartiment hautes pressions.

Presse et capillaire (fig. 5, 4,8)

- Avantages : régulation de la pression ; on peut la modifier lorsque l'isopentane n'est pas gelé, sans aucun démontage.

- Inconvénients : Sans multiplicateur de pression on ne peut dépasser 13 kilobars, seuil de rupture du capillaire.
  Son encombrement, la présence du capillaire ne permettent pas l'utilisation du réfrigérateur à dilution ; la température limite est alors 1,3 Kelvin (évaporation d'hélium pompé).

Cette technique est adaptée à l'emploi d'un gaz pour comprimer les échantillons, l'hélium permet des changements de pressions à basses températures.

La fragilité des échantillons n'autorise pas en général une telle opération (changement de pression à température ambiante).

- Description :

Une presse fixe est reliée à une lourde enceinte mobile par un capillaire : celle-ci, suspendue par des tiges et manoeuvrée par un palan, prend place dans un cryostat à évaporation.

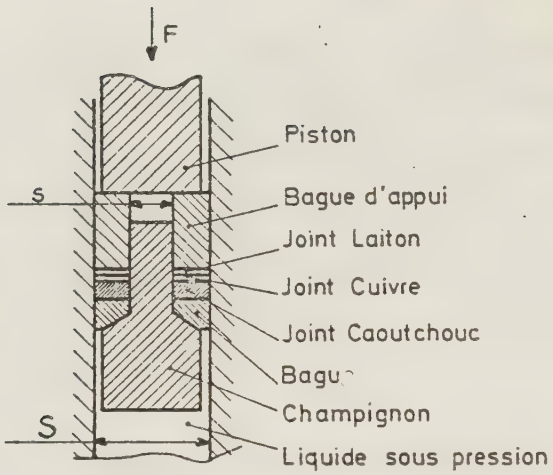
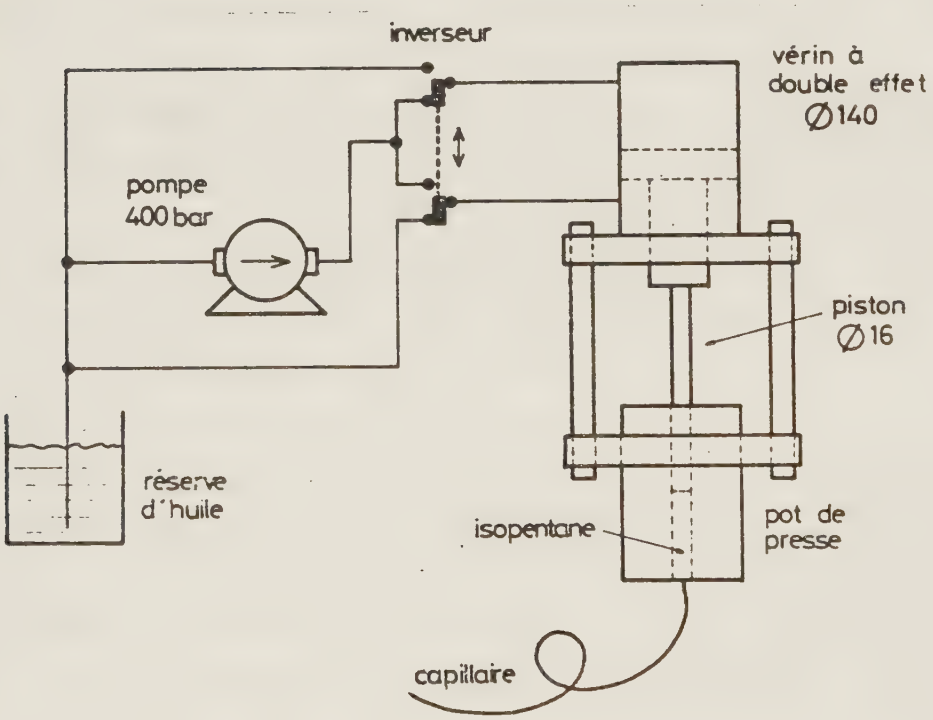


Figure 3: Presse et capillaire; les joints "Bridgman" au niveau du pot de presse.



vers la bande enceinte.

Figure 4: presse et capillaire: schéma général.

Le capillaire, tube en acier résistant percé d'un fin conduit intérieur, met en communication deux chambres de pressions : l'une à l'intérieur de la lourde enceinte contient les échantillons, l'autre interne à la presse est délimitée par un piston mobile.

La zone comprimée se compose donc des deux chambres et du capillaire. Le piston crée la pression, actionné par une circulation d'huile.

L'étanchéité, au niveau des deux chambres (piston et obturateur) est identiquement assurée par une technique de joints Bridgman (Fig. 3.).

A la différence de l'obturateur, fixé une fois pour toutes lors d'une expérience, le piston est mobile; les joints solidaires se détériorent rapidement et doivent être remplacés fréquemment.

Précautions :

Des panneaux protecteurs limitent l'amplitude d'éventuels mouvements du capillaire (lors d'une rupture). Le danger est réel quand on travaille avec du gaz (détente extrêmement brutale).

Dispositifs de contrôle :

A l'intérieur du pot de presse une petite bobine de fil manganine étalonnée, placée dans un pont de Wheastone indique la pression par l'intermédiaire de sa résistance. Lorsque celle-ci s'écarte de la valeur désirée, affichée au pont, un système de relais déclenche, au-delà d'un seuil choisi, soit une fuite soit un apport de pression, selon le signe de l'écart.

L'appareillage possède un réservoir, accumulateur de gaz, qui répond aux demandes de la régulation.

Comme tout système à contre réaction, il faut régler les seuils et les constantes de temps pour éviter des régimes oscillatoires : on dispose de robinets à débits finement réglables.

Ce système rattrape automatiquement les variations de pressions liées à la solidification ou à la fusion de l'isopentane. Il faut pour cela que le fluide puisse pénétrer librement la chambre des échantillons : un enroulement électrique évite un gel prématuré de l'arrivée du capillaire.

Le groupe de pressage comporte deux pompes, une rapide, une lente : la première sert aux manoeuvres préliminaires et au remplissage de la chambre des échantillons par l'isopentane, elle ne dépasse pas un kilobar.

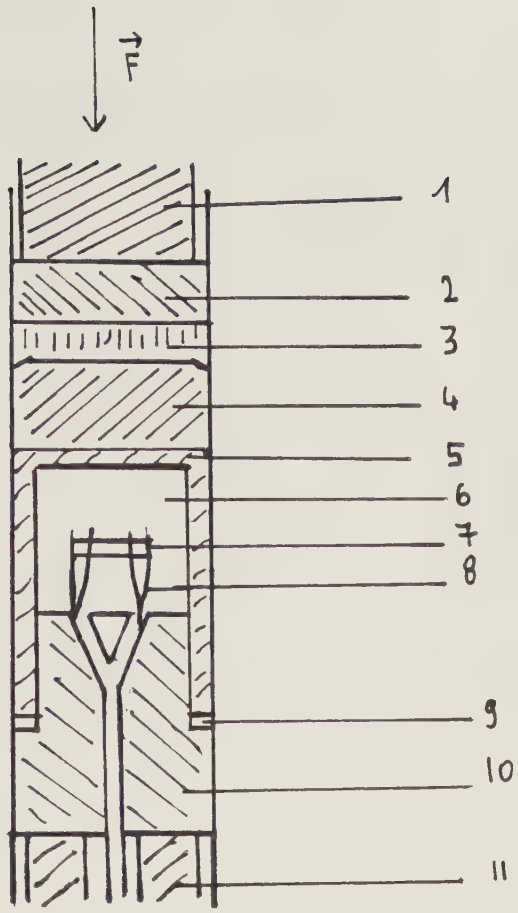


Figure 5: Cellule autonome

1 Piston mobile en Carbure de Tungstène (wc)
2 Bague en wc
3 Bague en Cu-Be
4 Bague en Téflon
5 Cellule téflon
6 Liquide sous pression
7 Echantillons
8 Fils électriques
9 Joint en Bronze
10 Obturateur
11 Piston fixe en wc

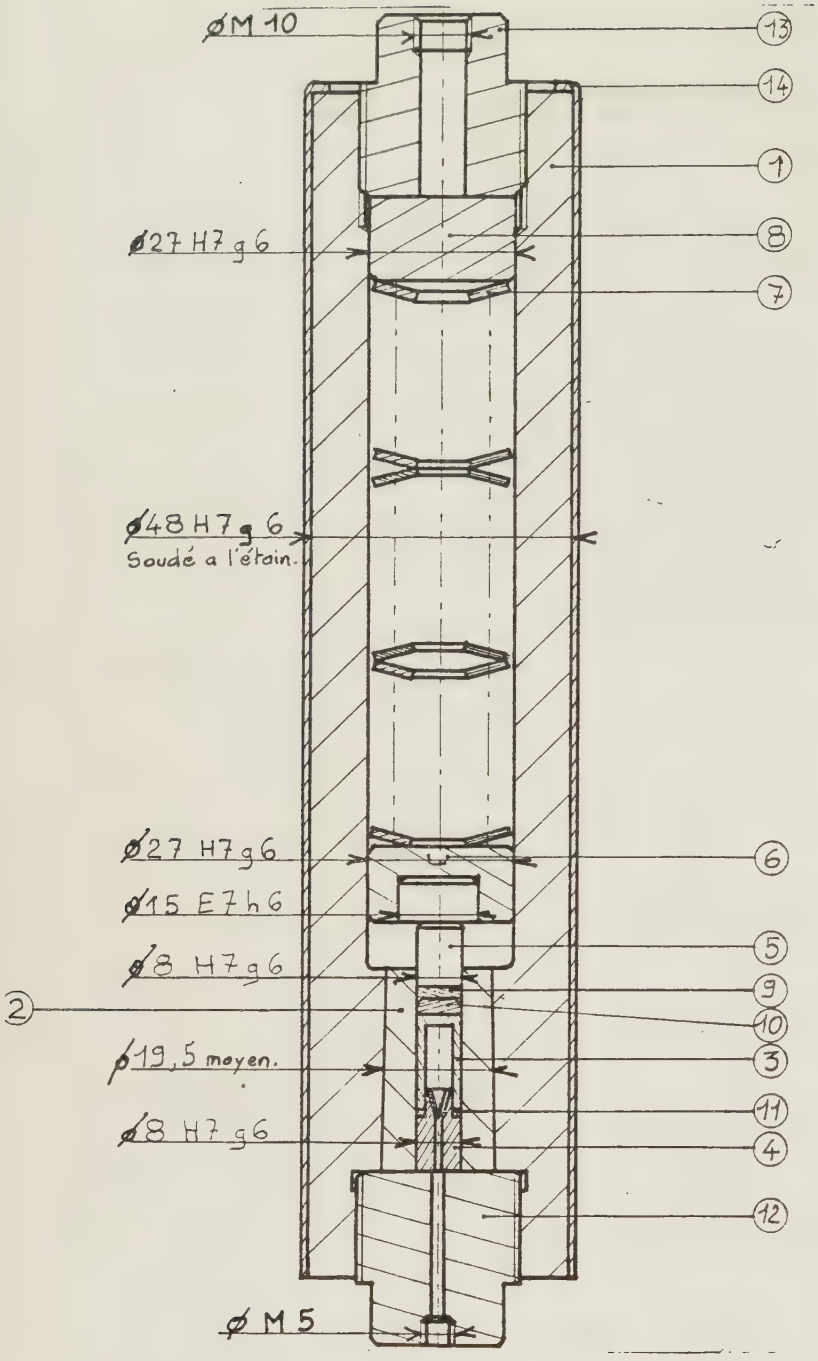


Figure 6: cellule autonome de pression, que l'on loge dans le réfrigérateur à dilution.

N°	Qté	Designation	identification	mat re	traitt	protn	obs.
1	1	Corps		Cu-Be	tre - reu	—	Rr > 125
2	1	Chambre		Cu-Be	tre - reu	—	Rr > 125
3	1	Cellule Teflon		Teflon			Dupont de Nemours
4	1	Obturateur		Cu-Be	tre - reu.	—	Rr > 125
5	1	Piston secondaire		C.W.			WIDIA G2
6	1	Piston primaire		Cu-Be C.W.	tre - reu.	—	emmanchés.
7	54	Rondelle belleville		Cu-Be	tre - reu	—	Rr > 125
8	1	Entretoise		Cu-Be	tre - reu	—	
9	1	Joint anti-extrusion		Cu-Bé	trempé		
10	1	Joint Teflon		Teflon			
11	1	Joint d'obturateur		Cuivre			
12	1	Bouchon inferieur		Cu-Be	tre - reu	—	Rr > 125
13	1	Bouchon superieur		Cu-Be	tre - reu	—	Rr > 125
14	1	Fourreau		Cuivre			

Cellule autonome de Pression (Fig.6 et 5)

- Avantages : facilement transportable, l'encombrement réduit et l'absence du capillaire permettent d'utiliser un réfrigérateur à dilution. On peut atteindre 24 Kilobars.

- Inconvénients : La pression est établie une fois pour toutes lors d'une expérience, il faut estimer les pertes lors d'un refroidissement par étalonnage préalable. (Une jauge manganine prendrait la place d'un échantillon).

On surmonte l'ensemble obturateur plus échantillon d'une capsule en téflon pour assurer l'étanchéité de la zone pressurisée (fig.5).

- Description

On comprime un jeu de rondelles internes à la cellule et la chambre des échantillons grâce à une presse manuelle.

Lorsque la pression désirée est obtenue, on bloque les rondelles en compression, en vissant le bouchon supérieur qui occupe alors l'espace libéré par leur contraction.

Leur élasticité permet une compensation, à pression quasi-constante, des variations de volume de l'isopentane : lors d'une solidifcation, les pertes sont limitées à 500 bars, pour une pression de 12 kilobars. On dispose de plusieurs jeux se rondelles, chacun adapté à une certaine gamme de pressions.

La cellule est entièrement gainée de cuivre pour sa meilleure thermalisation avec la chambre de mélange du réfrigérateur à dilution, et celle des instruments de mesures collés sur cette enveloppe. On a introduit la cellule dans sa gaine dilatée par chauffage; au refroidissement la contraction a assuré le bon contact thermique.

Mesures des pressions

Presse et Capillaire

Les manomètres de la presse ne sont que des contrôles : c'est la résistance manganine étalon, branchée sur le pont de mesure et placée dans le pot de presse qui indique la pression réellement atteinte. (Les frottements du joint Bridgman mobile avec le piston sont d'environ 30 % de la pression réelle).

Cellule autonome

En l'absence d'un témoin permanent, il faut se fier à l'étalonnage du manomètre de la presse manuelle, réalisé au préalable en installant une résistance manganine à la place des échantillons (ou un composé connu TTF-TCNQ).

Un refroidissement permet d'estimer les pertes à la solidification.

Dans tous les cas, le relevé de la température de solidification de l'isopentane peut renseigner sur la pression ; cependant on ne peut pas toujours la situer avec précision sur les coùrbes de résistivité (voir plus loin : généralités sur les mesures de résistivité).

APPAREILLAGES CRYOGENIQUES

Le réfrigérateur à dilution: (utilisé avec la cellule autonome)

On obtient 10 mK: sa description et son principe de fonctionnement sont présentés en appendice.

Le cryostat à évaporation: (associé à la lourde enceinte liée au capillai

Grâce à un système de tiges et de treuil, on plonge l'ensemble à refroidir dans un cryostat bien étanche à l'air. De l'azote liquide est envoyé dans un serpentin qui entoure l'enceinte à refroidir, puis pour refroidir en deça de 77 Kelvins, de l'hélium liquide est injecté dans la partie centrale du cryostat.

L'hélium étant recyclé il faut opérer proprement et sans pertes.

Le refroidissement doit être lent(débit de l'hélium introduit) si l'on veut des mesures correctes (thermalisation).

Lorsque l'enceinte renfermant les échantillons baigne dans l'hélium, sa température vaut 4,2 Kelvins. Pour abaisser la température on pompe le bain d'hélium, chaque mesure étant prise en régime stationnaire (taux de passage variable). L'étanchéité du cryostat doit être parfaite.

On ne peut refroidir au-delà de 1,3 K avec cette technique, la pression partielle d'hélium dans le cryostat est alors égale à 1 millimètre de mercure.

Mesures des températures :

Cryostat à évaporation

On utilise un thermocouple cuivre constantan référencé à l'azote liquide (77 Kelvins); la soudure froide est placée très près des échantillons, dans la zone pressurisée.

- Avantages: encombrement réduit, bonne sensibilité aux températures moyennes, bonne résistance mécanique, insensibilité vis à vis de la pression et d'un champ magnétique.
- Inconvénients: perd toute sensibilité en dessous de 4 Kelvins.

On relève alors la tension de vapeur de l'hélium pompé: la température est obtenue avec une bonne précision, cependant des problèmes d'étanchéité de la prise de mesure peuvent surgir.

Réfrigérateur à dilution

On emploie des semi-conducteurs (Germanium, Carbone): leur sensibilité augmente aux basses températures, mais ils sont influencés par la pression et le champ magnétique et doivent être donc disposés à l'extérieur de la bombe, contre l'enveloppe de cuivre. Malgré cette thermalisation des gradients de température, en régime permanent, peuvent fausser les mesures.

On estime l'erreur à 0,05 K vers 1 Kelvin.

Les plus hautes températures sont indiquées par une résistance complémentaire en platine.

A la différence du cryostat à évaporation, où les mesures sont prises "au vol" au dessus de 4,2 Kelvins, une régulation P.I.D. permet des mesures en régimes stationnaires aux très basses températures, lorsque l'inertie thermique est très faible.

Une résistance de mesure, placée tout contre l'enceinte constitue une branche d'un pont de Wheastone; une autre, de chauffage, située assez loin de la précédente est alimentée selon le déséquilibre du pont.

Imaginons un régime établi: la puissance dissipée par chauffage compense celle évacuée par la dilution;si les positions des résistances sont correctement choisies, la température de l'échantillon est voisine de celle de la résistance de mesure.

On modifie alors le régime permanent en changeant la valeur de référence du pont.

Remarques:

L'éloignement des composés de mesure et de chauffage introduit un temps de réponse, favorable à l'établissement d'oscillations forcées.

Si l'on rapproche trop ces deux éléments, la température de l'échantillon, comparativement éloigné, peut être différente de la mesure; le réglage des constantes de cette régulation PID est délicat.

APPAREILLAGES ELECTRIQUES (3)

Toutes les mesures de résistivité utilisent un montage en 4 points, le courant a généralement une intensité égale à 100 micro-ampères.

Alimentation détection

On emploie: soit un générateur de courant continu, la différence de potentiel est alors recueillie sur un manovoltmètre, soit une détection synchrone de l'excitation fig.7.

On choisit un signal sinusoidal de fréquence faible et non multiple de 50 Hertz (77 Hz); l'approximation des régimes continus est valable, on s'en convainct par une vérification avec le matériel ci-dessus.

L'excitation délivre une référence de phase par rapport à laquelle on place l'instant de mesure (réglage du déphasage).

Le choix de la phase et le temps d'intégration du signal échantillonné sont effectués sur un détecteur synchrone,qui délivre une tension analogique exploitable. Ce choix n'est pas trivial (voir plus loin).

Chaînes de mesures

Les températures sont relevées par un thermocouple. Grâce à des interfaces, le calculateur peut placer en mémoire un groupe de mesures simultanées. Une boucle convertit en permanence la tension du thermocouple en degrés Kelvins. Le calculateur attend de constater un écart imposé (en général 0,5K) entre une référence et la température instantanée; il place alors l'ensemble[température, tension du 1er échantillon, tension du 2è échantillon]dans un tableau préalablement dimensionné.

Un double pointé peut être effectué sur un traceur connecté au calculateur.

Après cette opération, la température mémorisée sert de nouvelle référence pour le déclenchement de la mesure suivante.

Une fois rempli, le tableau est stocké sur cassette magnétique.

Les courbes apparaissent ainsi en temps réel de l'expérience.

Avantages: grande facilité de dépouillement et de stockage des mesures.

En pratique

La méthode manuelle, plus directe, présente l'avantage d'éviter le réglage de phase. Cependant, aux plus faibles signaux, le bruit peut gêner; de plus, la dérive permanente du manovoltmètre continu impose de nombreuses retouches de zéro.

La méthode automatique s'affranchit de la difficulté précédente, mais il faut choisir la phase: tout circuit possède une impédance réactive qui peut varier ici au cours de l'expérience (qualité des contacts, effets capacitifs). Aux plus basses températures, un maximum de signal n'est plus repère lorsqu'on varie la phase: il faut alors faire confiance aux réglages réalisés lorsqu'un pic marqué indiquait la prépondérance de la partie résistive de l'impédance (hautes et moyennes températures). Certains résultats incorrects peuvent provenir d'une rotation de phase non détectée.

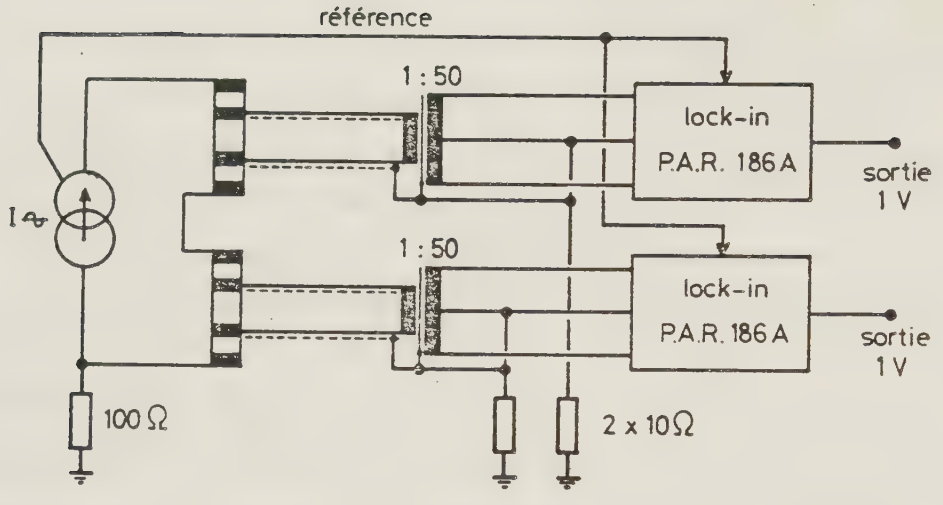


Figure 7: Montage électrique utilisé pour la détection synchrone.

Mesures de résistivité

Un chapitre leur est consacré.

POUVOIR THERMOELECTRIQUE : Voir l'étude de $(TMTSeF)_2-PF_6$.

REFERENCES

(1) Delaplace, Malfait, Jérome, Rev.Phys.Appl 11, 327, 1976.

(2) Delplanque, Malfait, Jérome, Rieux, Rev.Phys.Appl 5, 731, 1970.

(3) Andrieux, Mémoire de thèse de Docteur Ingénieur (Déc.80).

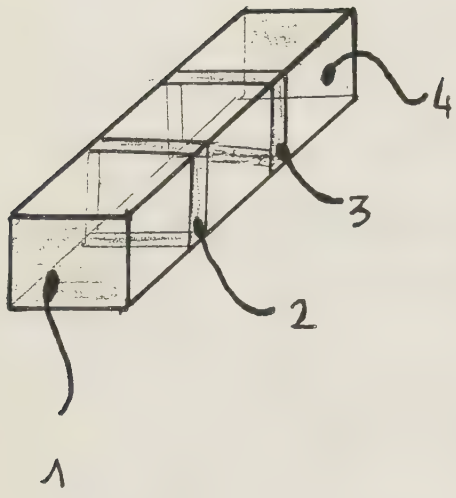


Figure 1: Disposition des contacts pour une mesure longitudinal

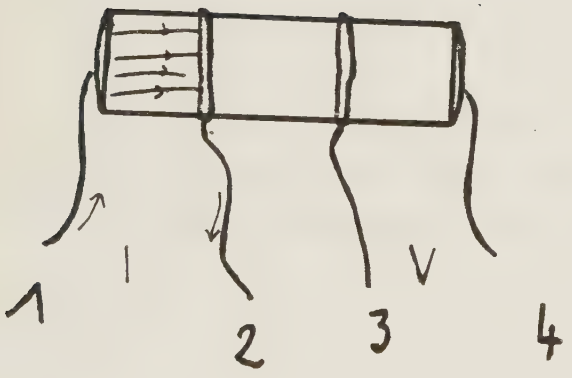


Figure 2 a: Si $\frac{V_{2,3}}{V_{3,4}} > 100$, la distribution des lignes de courant est supposée régulière.

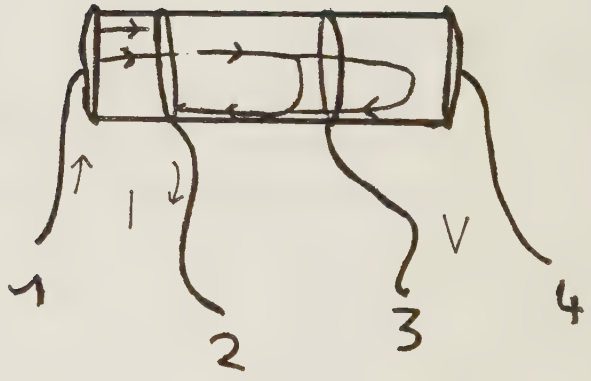


Figure 2 b: Lorsque $\frac{V_{2,3}}{V_{3,4}} < 10$, l'échantillon doit être remplacé.

MESURES DES RESISTIVITES

GENERALITES (1)

Transverses ou longitudinales, elles utilisent un montage 4 points. Après montage, il faut estimer les dimensions du volume concerné par la mesure.

Avant toute expérience sous pression on effectue des tests de qualité du montage.

La dispersion des mesures de conductivité, due à:

1 - La qualité variable des échantillons d'un même composé.

2 - Celle des contacts.

3 - La difficulté d'évaluer précisément les dimensions utiles à la formule

$$\sigma = R^{-1} \frac{L}{S}(\alpha) \quad \text{(L:longueur; S: Section)}(\alpha)$$

fait que toutes les courbes de résistivité (ou conductivité) sont normalisées.

On s'intéresse surtout aux variations en pression et température, et aux mécanismes qui en sont cause.

L'accumulation des résultats à l'ambiante permet d'estimer la conductivité réelle du corps étudié.

Des techniques sans contact (hautes fréquences) complètent ces données.

Remarques:

1 Des échantillons d'origines différentes peuvent présenter des taux d'impuretés variables. Des brisures internes ou cavités sont également parfois observées.

2 Le contact électrique du dépôt d'or ou d'argent peut être mauvais, malgré un bel aspect. Des contrôles (voir plus loin) sont systématiques.

3 La section d'un contour compliqué, des imperfections (brisures, cavités) qui imposent un topographie inattendue des lignes de courant, peuvent largement fausser le résultat obtenu à partir de la relation classique (α).

Sauf indication contraire on travaille avec 100 µA.

TESTS PRELIMINAIRES AUX MESURES LONGITUDINALES

Les dispositions adoptées pour les mesures transverses sont décrites dans le chapitre qui concerne $(TMTSeF)_2-PF_6$.

Position de mesure: (Fig.1)

Les contacts 1 et 4 (courant) couvrent les faces extrêmales, les anneaux qui relèvent la tension $V_{2,3}$ doivent totalement entourer l'échantillon, pour moyenner les courants qui peuvent circuler de préférence sur une face particulière (2).

Test de résistance totale:

Mesurée en deux points, 1 et 4, elle détecte une brisure de l'échantillon ou d'un contact de bout.

Test des prises de tension 2 et 3:

Pour le contact n° 2,on amène le courant en 1 et 2, la tension est lue en 2 et 3, la résistance trouvée ne doit pas excéder quelques ohms.

Test de régularité des lignes de courant: (Fig.2)

On branche le courant en 1 et 2, la tension lue est $V_{3,4}$

Si $\frac{V_{2,3}}{V_{3,4}} > 100$, on peut supposer une distribution régulière des lignes de courants.

Si $\frac{V_{2,3}}{V_{3,4}} < 10$, des courants de surface peuvent s'opposer à ceux du coeur de l'échantillon.

CARACTERISTIQUES COMMUNES DES MONTEES EN PRESSION

Pour une mesure de résistivité, on constate: (fig.3) d'abord une décroissance régulière de la résistance mesurée, caractéristique du composé étudié, puis une remontée aléatoire, qui intervient parfois dès 2 kbars. Le caractère aléatoire apparait sur un enregistrement continu dans le temps, on note aussi une remontée à la décompression.

On attribue ce comportement à une dégradation des échantillons et des contacts, progressive. Les contraintes ne sont pas homogènes lorsque la pression varie même lentement (à coups).

SOLIDIFICATION (Fig.4)

Lorsque l'isopentane est liquide, quelques chocs peuvent perturber les échantillons. (régulation, détente des rondelles); on peut observer des remontées aléatoires de la résistance, en particulier lors de la solidification. La courbe enregistrée lorsque l'isopentane est solide est par contre très régulière.

REFERENCES

(1) Thèse Andrieux (Ref.3 des techniques opératoires)

(2) Influence des contacts extrêmaux sur la distribution des lignes équipotentielles L.R.Bickford, K.K.Kanazawa, J.Phys.Chem.Solids, 37, 839,1976.

LES ELECTRONS DE CONDUCTION, DESCRIPTION QUALITATIVE

GENERALITES

Nous étudions un gaz électronique réparti sur des chaines métalliques (existence de bandes) parallèles et faiblement couplées.

Son comportement varie selon la température et la pression.

Aux températures élevées, l'entropie l'emporte, les électrons indépendants sont alors décrits à l'aide d'états monoparticulaires, indexés par leur vecteur d'onde et peuplés par la statistique de Fermi-Dirac. Ces états peuvent être calculés de façon à moyenner, de manière consistante, les interactions entre les électrons (voir plus loin les aspects théoriques).

En l'absence de phénomène collectif de localisation, une bande d'états non pleine donne une conduction métallique (le long des chaines en particulier).

Aux températures intermédiaires, des états collectifs fluctuatifs peuvent apparaître, la dimensionnalité du problème joue un grand rôle, par son influence sur l'entropie.

Aux basses températures, des états collectifs tridimensionnels sont associés à un paramètre d'ordre défini à l'échelle macroscopique, leur nature dépend des couplages prépondérants, par exemple.

La supraconductivité regroupe des electrons de spins et d'impulsions opposés(BCS) près de la surface de Fermi.

Des effets de localisation collective peuvent empêcher la conduction d'une bande correctement remplie: la délocalisation des électrons, favorisée par des recouvrements orbitaux importants, s'oppose à une localisation, liée à la répulsion électrostatique des électrons, et associée par le principe de Pauli à un ordre de spin.(Echanges) (4,5).

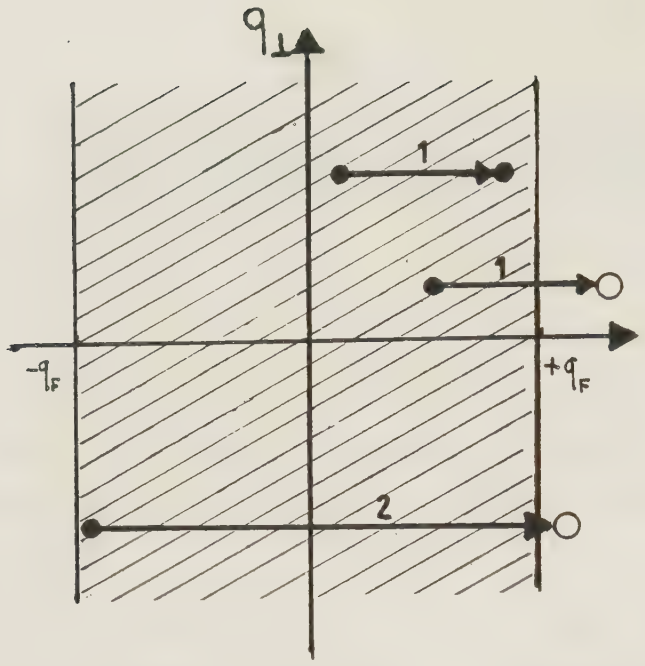


Figure 1: (T=OK) (structure électronique unidimensionnelle)

Contributions à la susceptibilité d'une perturbation extérieure de:

-vecteur q_1 : Seuls les états différemment peuplés interviennent dans la somme α.

-vecteur q_2 : la contribution des états isoénergétiques est prépondérante (dénominateur)

● état occupé O état vide.

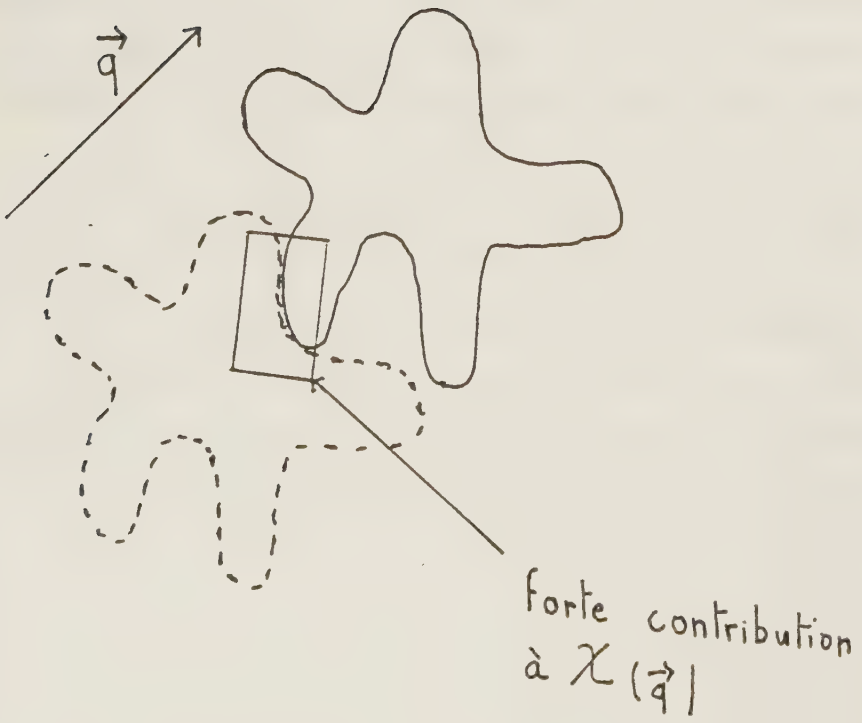


Figure 2:

Perturbation de vecteur d'onde $\vec{q}$.
La zone encadrée contribu fortement à la susceptibi lité.

REPONSE D'UN GAZ D'ELECTRONS INDEPENDANTS A UNE PERTURBATION (STATIQUE) EXTERIEURE: (6,7)

La grande susceptibilité d'un gaz fortement unidimensionnel provoque des instabilités aux basses températures:
Dans un premier temps, on ignore les problèmes de consistance(7) perturbation et réponse sont supposées parfaitement séparées.

Expression (8)(9)

Soit $|\xi_{(T)}>$ l'état thermodynamique moyen, où chaque orbitale monoélectrique i est occupée par le nombre moyen $n_i(T)$, de la statistique de Fermi Dirac.

$$|\xi_{(T)}> = c_1^+ .. c_1^+ .. \quad c_i^+ .. c_i^+ ... \; |o>$$

$|o>$ état vide de particules

$n_1(T)$ opérateurs c_1^+ ; $n_i(T)$ opérateurs c_i^+ ; C^+ opérateur création électronique

La perturbation s'écrit $V = \sum_{\vec{k},\vec{q}} V_{\vec{q}}\, C^+_{\vec{k}+\vec{q}} C_{\vec{k}}$; C opérateur annihilation

On suppose $\vec{q} \neq \vec{O}$ (perturbation non uniforme)

$$V_{\vec{q}} = V^*_{-\vec{q}}$$ (V est une grandeur réelle)

L'énergie $E_{(T)}$ de $|\xi_{(T)}>$ est modifiée 1er ordre rien

2ème ordre $\delta(E_{(T)}) = \sum_{\vec{q}} \chi_{\vec{q}} |V_q|^2$

$$\delta(E_r) = \sum_{\vec{k};\vec{q}\neq\vec{O}} |V_q|^2 \frac{n_{\vec{k}+\vec{q}}(T) - n_{\vec{k}}(T)}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}} \quad (\alpha)$$

T est la température; $\varepsilon_{\vec{k}}$ $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}$ sont les énergies des états à une particule, indexés par leur vecteur d'onde $\vec{k}$ ou $\vec{k}+\vec{q}$.

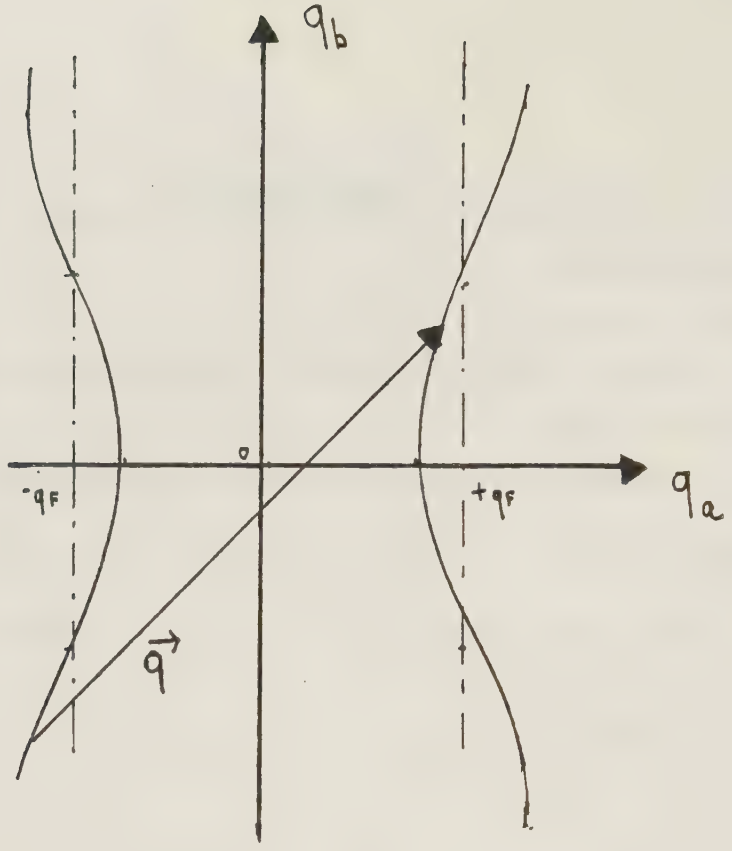


Figure 3: De faibles recouvrements interchaines créent une condition transverse sur le vecteur d'onde de susceptibilité maximale.

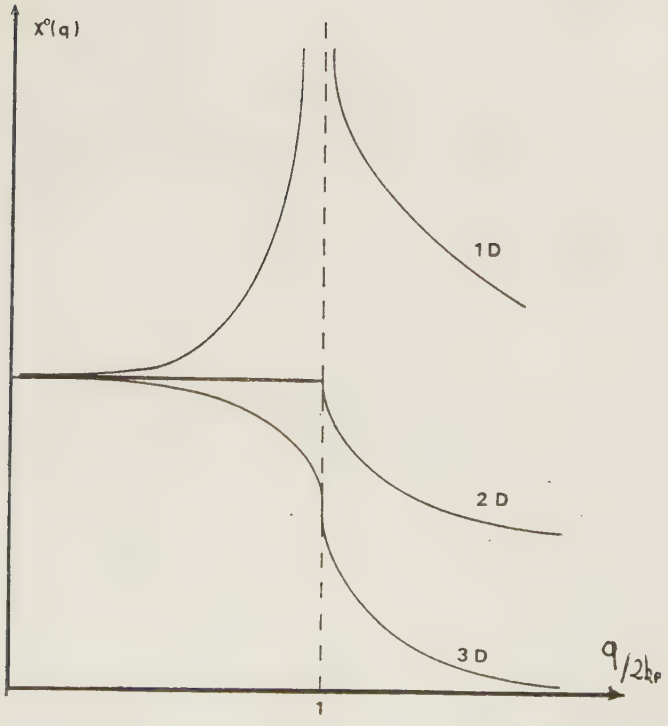


Figure 4: Susceptibilité et dimensionalité. Réponse à une perturbation statique extérieure d'un gaz d'électrons indépendants.

T = OK: Surfaces de Fermi

- 1D : deux plans parallèles
- 2D : cylindre
- 3D : sphère

Surface de Fermi et susceptibilité (10)(fig 1, 2)

Le gaz électronique va réagir fortement à une perturbation extérieure de vecteur d'onde $\vec{q}$, lorsque ce dernier relie des états individuels isoénergétiques correctement peuplés. A cause de la forme de la surface de Fermi, on observe une plus grande sensibilité à certains vecteurs d'ondes, surtout aux basses températures.

Distribution unidimensionnelle.

Un vecteur $\vec{q}(q_a \simeq 2k_F ; q_b, q_c$ quelconques) relie des états isoénergétiques. Au voisinage de la surface de Fermi, la condition de peuplement est optimale; l'abondance d'états concernés crée une divergence à température nulle.
Le calcul précédent perturbatif ne peut être quantitatif, il montre l'existence d'une instabilité.

Distributions bi et tridimensionnelle (fig.3)

Des conditions apparaissent sur les composantes transverses du vecteur $\vec{q}$ de sensibilité maximale.

En général

On observera une grande sensibilité à une perturbation extérieure de vecteur d'onde $\vec{q}$ lorsque:

La distribution de Fermi présente un contact avec sa translatée par $\vec{q}$.

Une zone peuplée translatée se superpose avec une région de l'espace réciproque initialement vide d'électrons.

Selon la qualité du contact on distingue les cas (fig.4)

unidimensionnels : deux portions planes coincident localement entre la distribution de Fermi et sa translatée.
bidimensionnels : Une ligne de contact (cylindre).
tridimensionnels : Un point de contact (sphère)

L'action de la température : (11,12)

Toujours très inférieure à la température de Fermi, elle lisse les courbes des réponses obtenues à O Kelvin. Cependant les irrégularités restent marquées même à l'ambiante (300 K<<T_F)

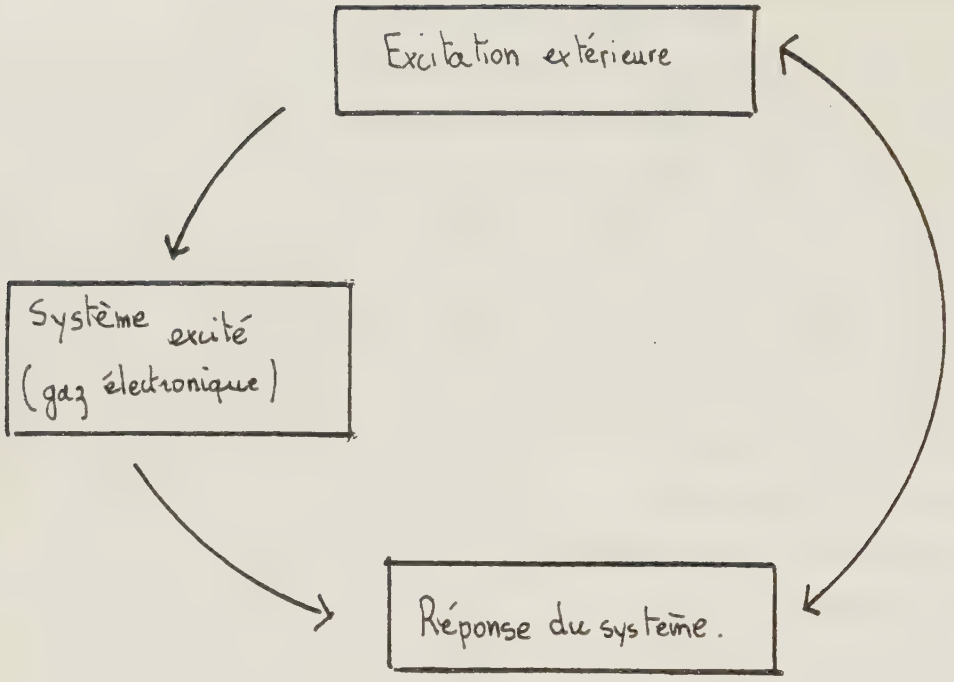


Figure 5: Les résolutions self-consistantes traduisent l'impossibilité de dissocier la réponse du système d'une excitation extérieure.

Possibilité d'une onde de densité de charge: (13),(14)

Aux basses températures le calcul perturbatif est inadapté (trop forte réponse). Cependant une perturbation extérieure statique combinant des états situés de part et d'autre de la surface de Fermi crée un gap par levée de dégénérescence: les orbitales d'énergies abaissées seront seules occupées. Le mélange de termes en exp(iqx) et exp(-iqx) donne des états qui ne présentent pas une répartition uniforme de charge (Ondes de densité de charges

La grande sensibilité des électrons est directement liée au gain obtenu par la création d'états occupés ayant une énergie diminuée.

Remarque importante:

Les considérations précédentes sont incomplètes, le plus souvent la réponse des électrons constitue une part importante de l'excitation.

COMPORTEMENT AUX BASSES TEMPERATURES:

Lorsque la réponse et l'excitation sont intimement liés, le gaz d'électrons peut présenter des états d'ordre à courtes distances: on abandonne une description de particules indépendantes.

Problèmes de consistance:(15),(16) (fig.5)

L'apparition d'une onde de densité de charge par exemple, agit comme potentiel extérieur vis à vis du gaz d'électrons de densité uniforme, pour lequel on calcule des perturbations.

Elle peut être ainsi simplement provoquée par une fluctuation thermodynamique, sans intervention extérieure sur le système électronique.

Le calcul de l'amplitude d'une telle perturbation doit être self consistant.(la solution paramètre le système d'équations à résoudre).

Ce type de problème se rencontre pour toutes les transitions vers un état collectif(fortes corrélations entre les éléments individuels du système concerné): exemples ferromagnétiques, supraconductivité.

Ordre à courtes distances:

Les états collectifs décrits ci-dessus peuvent être divisés en domaines, possédant chacun un paramètre d'ordre, sans qu'il y ait de relation définie entre les valeurs dans deux régions voisines (Ferromagnétisme: domaines de Weiss).

Une paroi entre domaines apportera au potentiel thermodynamique sa contribution propre et son entropie de position.

C'est la thermodynamique qui règle l'existence et l'abondance de ces parois.

Thermodynamique et dimensionnalité

Système unidimensionnel (du point de vue électronique): (17)

La création d'une paroi est favorisée par son entropie de position. Dès que la température n'est plus strictement nulle, le système adopte un état morcelé finement.

La contribution à l'énergie libre d'une paroi s'écrit:

$$\Delta F = \varepsilon - kT \log \frac{\ell}{L}$$

ε contribution propre

$-kT \text{ Log } \frac{\ell}{L}$: terme entropique de position.

ℓ est la dimension d'un domaine.

L est une dimension typiquement macroscopique

$$-kT \text{ Log } \frac{\ell}{L} \simeq - kT \text{ Log } N$$

N est le nombre d'avogadro

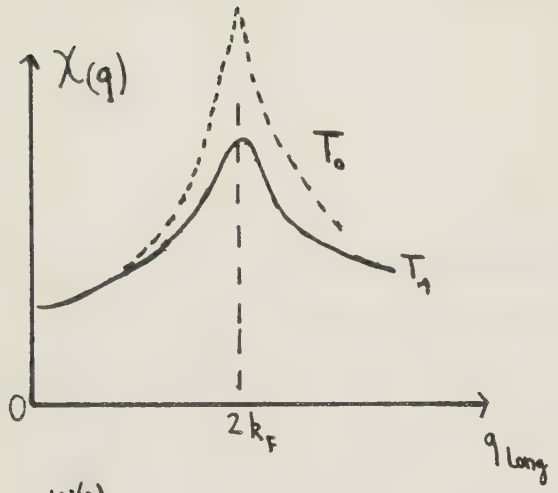
La création d'une paroi serait défavorable seulement si ε était une grandeur macroscopique c'est à dire si la portée des interactions était infinie.

L'équilibre thermodynamique règlera le nombre de domaines, ainsi que leur taille (longeur de cohérence ℓ).

Système bi ou tridimensionnel

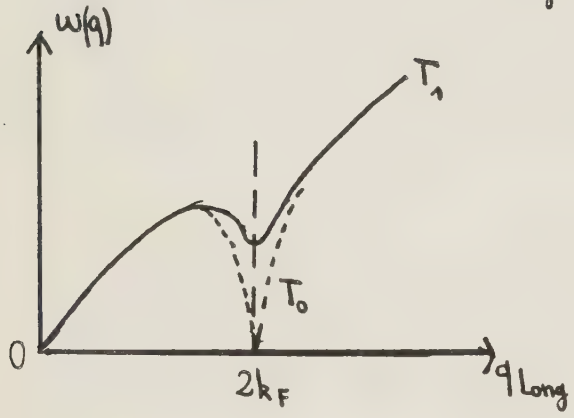
Les corrélations bi ou tridimensionnelles limitent l'entropie de position; si on préfère, une région décorrélée de ses semblables sur les chaines voisines, coûte très cher en énergie; aux basses températures le terme entropique ne suffit pas à favoriser son existence.

Aux plus basses températures, le système peut préférer un état totalement ordonné (cohérence macroscopique du paramètre d'ordre).

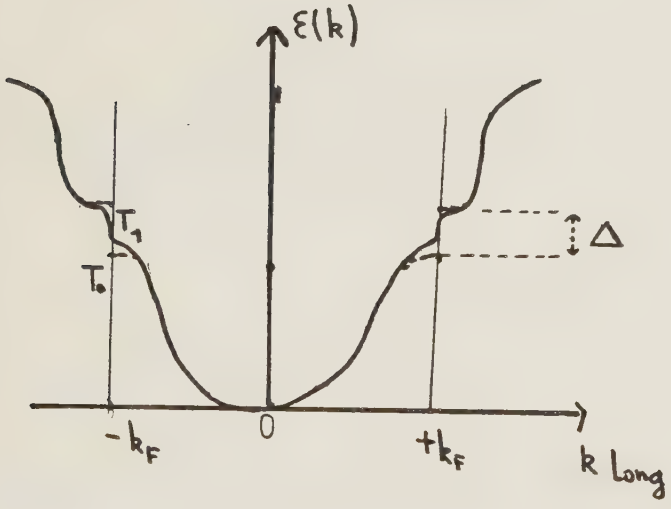


$T_0 < T_1$

.) Variation de la susceptibilité avec la température (système unidimensionnel)



.) Anomalie dans le spectre de phonon (kohn)



.) Ouverture d'un gap Δ au niveau de Fermi.

Figure 6: Transition de Peierls: problème self-consistant de couplage électrons phonons lié à:

- Une forte susceptibilité électronique (faible dimensionalité par exemple).
- Un fort couplage électrons phonons qui stabilise un mode mou aux basses températures.

Simultanément il y a ouverture d'un gap au niveau de Fermi.

Une telle transition peut être précédée d'états ordonnés à courtes distances dont l'importance dépend alors de la nature (portée) des interactions.

COMPORTEMENT SELON LA TEMPERATURE D'UN ECHANTILLON A CHAINES METALLIQUES PARALLELES FAIBLEMENT COUPLEES.

Températures élevées (300 Kelvin).

L'entropie l'emporte, on peut parler d'électrons indépendants, toutefois les couplages modifient la masse effective et la densité d'états au niveau de Fermi (Diminution).

Températures moyennes: (100K)

Les couplages longitudinaux sont forts, le système préfère un comportement unidimensionnel malgré le coût de la décorrélation transverse.

On associe à ces états fluctuatifs (mobilité thermodynamique des parois) une longueur de cohérence (18) et un pseudo-gap (19)

Basses températures: (50 K)

Lorsque les corrélations transverses se réalisent, l'échantillon présente un état totalement ordonné.

UN EXEMPLE, LA TRANSITION DE PEIERLS(20)SUR TTF-TCNQ:

La transition de Peierls: (Fig.6)

A cause de son caractère unidimensionnel, le gaz d'électrons couplé aux phonons provoque dès les températures élevées:

- Un amortissement de la fréquence de phonon longitudinal, de vecteur d'onde $2k_F$.

- Des plans de diffusions, sur les clichés en rayons X, liés à la présence d'ondes de densité de charges dynamiques découplées d'une chaine à l'autre. Ces plans perpendiculaires à l'axe réciproque d'empilement sont convolués avec les pics de Bragg (21).

- Une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (ouverture progressive d'un gap).

- L'anomalie de fréquence des phonons couplés fortement avec les électrons a été prédite par Kohn (22).

- Lorsque l'on refroidit, ces effets s'accentuent, la fréquence des phonons amortis s'annule, chaque chaîne présente alors des états ordonnés à courtes distances; leur longueur de cohérence s'accroît lorsque la température diminue.

- Aux plus basses températures, lorsque les couplages transverses se réalisent, un ordre tridimensionnel s'établit, la charge électronique est modulée de façon cohérente sur des domaines macroscopiques, le gap confère au composé un comportement semi-conducteur. Les clichés en rayons X montrent des pics satellites aux taches de Bragg.

La commensurabilité et les mesures sous pression: (23,24,25)

La dégénérescence énergétique vis à vis d'une rotation de phase du paramètre d'ordre dans un domaine permet une conduction fluctuative, de type Fröhlich: les ondes de densité de charge glissent facilement sur la structure interne du composé.

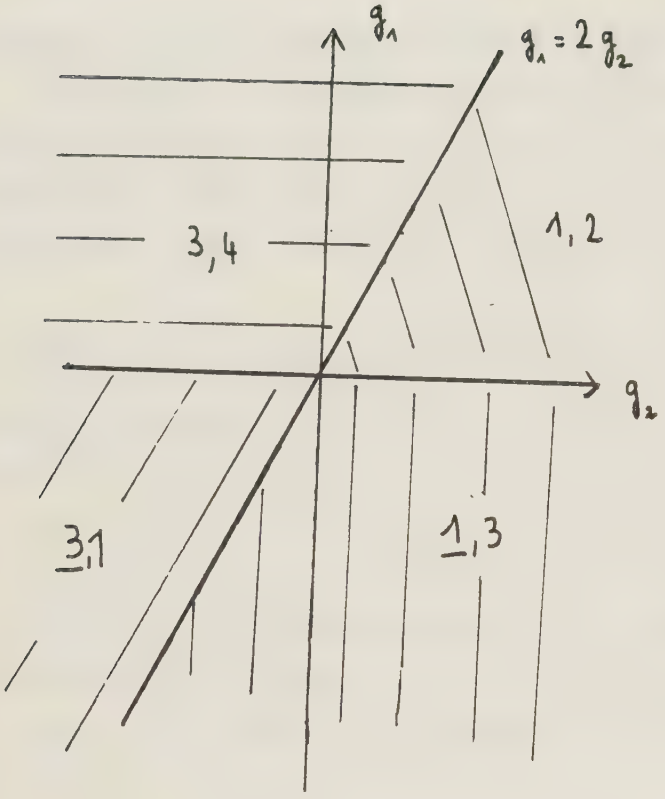
Il faut que le pas du réseau soit incommensurable avec la longueur d'onde de la modulation électronique: dans le cas contraire, un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien bloque l'onde sur des positions privilégiées.

La pression permet de modifier les paramètres de commensurabilité; elle intervient à 19 Kbars sur TTF-TCNQ, la contribution de conductivité collective disparaît alors.

Remarques

Un glissement global d'une onde de densité de charge tridimensionnelle n'est jamais observée, même en l'absence de commensurabilité, des défauts cristallins assurent un blocage.

Pour $(TMTSeF)_2X$, le transfert total impose la commensurabilité (remplissage d'une bande aux 3/4).



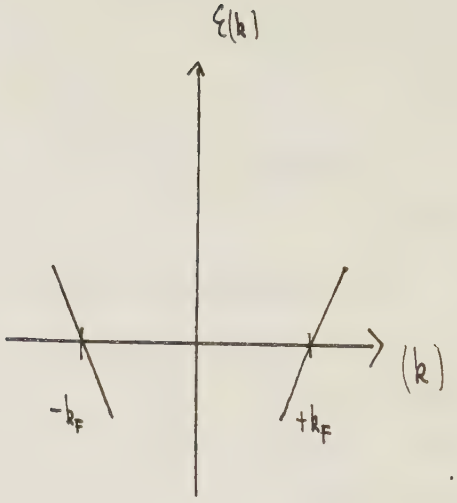


Figure 1b: Modélisation adoptée pour la bande de conduction.

Figure 1a: D'après Solyom

Les instabilités d'un gaz d'électrons unidimensionnel dépendent, aux basses températures, des constantes de couplages g_1 et g_2 de l'hamiltonien d'essai (28)

g_1: diffusions à forts changements de vecteurs d'ondes électroniques
g_2: " à faibles " " " " "

instabilités: 1 Ondes de densité de charges
2 Ondes de densité de spins
3 Supraconductivité singulet de spin
4 Supraconductivité triplet de spin

LE GAZ ELECTRONIQUE : REMARQUES THEORIQUES

A) INSTABILITES BASSES TEMPERATURES D'UN GAZ UNIDIMENSIONNEL D'ELECTRONS INDEPENDANTS (26)

La relative simplicité des modèles permet des développements mathématiques assez poussés. A partir d'un hamiltonien modèle, on calcule les réponses à diverses perturbations associées à des ordres collectifs (onde de densité de spin....etc..).

Une divergence aux basses températures indique une tendance naturelle pour les électrons à s'ordonner selon cette structure collective (grâce aux faibles couplages transverses).

Quel que soit l'ordre du calcul perturbatif, plusieurs fonctions de réponses sont divergentes. En particulier:

- l'onde de densité de charges (CDW)
- l'onde de densité de spins (SDW)
- la supraconductivité singulet de spin (SS)
- la supraconductivité triplet de spin (TS)

Les méthodes des perturbations généralisées (27) permettent des comparaisons entre ces instabilités (28,29)(sommations des termes les plus divergents de chacune d'elles), on peut alors tracer un diagramme théorique présentant les états basses températures attendus en fonction des valeurs relatives des constantes de couplages introduites dans l'hamiltonien modèle (fig.1).

Ces calculs comparent des énergies de divers états condensés, ce sont des approximations de champs moyens qui négligent toutes les fluctuations thermodynamiques.

Dans la suite on s'intéresse plutôt aux descriptions d'un gaz condensé dans un état collectif. Une seconde partie revient sur les couplages transverses de chaines métalliques parallèles: températures de transition, fluctuations.

B) DESCRIPTION DE CHAMP MOYEN; HAMILTONIENS LINEAIRES

Les interactions électroniques sont à deux corps.

On néglige les fluctuations thermodynamiques

1/ Conservation de la notion de particule individuelle

- Approximation de Hartree-Fock

Lorsqu'on écrit l'équation d'évolution d'un opérateur champ (30), des produits triples de ces opérateurs apparaissent: on les linéarise de façon à conserver le nombre de particules. Les moyennes introduites regroupent alors une création et une annihilation, de plus les équations concernant respectivement les opérateurs créations et d'annihilations sont découplées et analogues.

Les linéarisations rendent ces équations consistantes.

Il revient au même de choisir un hamiltonien d'essai (31) qui conduit à des équations linéarisées analogues aux précédentes: les moyennes alors introduites utilisent l'opérateur densité de cet hamiltonien linéarisé, la consistance apparait à nouveau.

- Constante diélectrique d'un gaz d'électrons (32)

Par un développement perturbatif, on obtient, en séparant le potentiel extérieur du potentiel d'écrantage l'expression suivante (champ autocompatible)

$$\varepsilon_{CAC}(\omega,q) - 1 = \lim_{s\to 0^+} \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_k \frac{f_o(\varepsilon_{k+q}) - f_o(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k + \omega + is}$$

is traduit le branchement adiabatique.

l'indice o de f_o revoie à l'état des électrons indépendants sans interaction. Lorsque $\omega = 0$, on retrouve l'expression (α)* calculable directement. Toutes les méthodes qui donnent l'expression précédente (RPA, diagrammes de Goldstone, champ autocompatible) supposent qu'une particule réagit librement à un potentiel écranté.

2/ Choix d'un hamiltonien BCS

Les aspects essentiels de la supraconductivité BCS sont rapidement décrits par ailleurs.

Les linéarisations de type Hartree-Fock, plus généralement celles qui conservent le nombre de particules et la notion de particules individuelles ne traduisent pas l'existence de paires d'électrons de spins opposés.

* α : voir description qualitative.

De plus, si la méthode Hartree-Fock modélise les corrélations d'électrons à spins parallèles (trou d'échange) elle n'apporte rien dans le cas des spins opposés (33).

L'hamiltonien d'essai linéarisé comporte alors des moyennes regroupant deux créations ou deux annihilations (de spin opposés et de même variable spatiale, l'interaction est ponctuelle) qui sont des fonctions de Green spéciales; elles traduisent l'existence de paires (34,35).

Les équations d'évolution (37) des opérateurs champs ne découplent pas annihilation et création, on ne décrit plus le système à l'aide des seules équations concernant les annihilations par exemple, comme était le cas dans l'approximation de Hartree-Fock.

Ce couplage d'équations traduit l'abandon d'une description en particules individuelles soumises à un champ moyen ; leur nombre total de particules n'est plus une grandeur propre de cette description (36).

Le système d'équations obtenu peut s'écrire sous forme matricielle (Nambu) (38,39).

La consistance intervient par le potentiel de paire

$<\psi^{+}_{(x)}\ \psi^{+}_{(x)}>$ qui utilise l'opérateur densité de l'hamiltonien d'essai.

$\psi^{+}_{(x)}$ désigne un opérateur champ de création au point x.

Le choix d'un tel hamiltonien repose sur la connaissance de le nature de l'état fondamental (sa structure de paires)(40).

3/ Généralisation: descriptions d'états condensés (41)

Lors de la linéarisation de l'interaction à deux corps de hamiltonien, on regroupe les opérateurs champs selon la nature de l'état condensé.

Exemple: L'onde de densité de charge, pour un gaz d'électrons unidimensionnel (la surface de Fermi est constituée de 2 plans parallèles, situés à $\pm k_F$ selon l'axe réciproque)

Lors de la linéarisation de l'hamiltonien, on associe dans les moyennes consistantes une création et une annihilation situées de part et d'autre de la surface de Fermi. Les créations sont alors globalement indépendantes des annihilations, alors que les équations couplées de deux opérateurs créations (ou annihilations situés en vis à vis ont la même structure que celles trouvées pour la supraconductivité BCS.

Les grandeurs consistantes sont du genre $<\psi\psi^{+}>$, on peut alors introduire un formalisme de Nambu spécial (41).

La solution générale de ces équations conduit pour tous ces états condensés à un gap (exponentiel de l'interaction), après une intégration convenable de l'équation consistante sur le domaine d'action du couplage (près de la surface de Fermi pour la supraconductivité BCS). Il faut choisir pour chaque condensation un hamiltonien réduit adapté qui conduit à une résolution simple.

Horovitz a étendu le formalisme de Nambu à 4 opérateurs champs situés en vis à vis de la surface de Fermi d'un corps unidimensionnel; la résolution des 4 équations couplées permet de réaliser un diagramme de phase en fonction des valeurs relatives des constantes de couplages de l'hamiltonien d'essai.

Remarques:

Les méthodes perturbatives générales (27,31) (fonctions de Green développées en séries infinies) ne peuvent décrire l'état BCS par exemple.

L'hypothèse du branchement adiabatique (42) ne convient pas; dès la plus faible interaction attractive, la structure de paires apparait; de plus le gap exponentiel nécessite un développement infini.

4/ La supraconductivité BCS, Aspects essentiels

C'est un mouvement collectif et ordonné de l'ensemble des électrons, dont l'état peut être décrit par une onde obéissant à une équation monoparticulaire (voir après).

Cet état collectif, d'entropie nulle, présente un gap pour les excitations individuelles, qui interdit la diffusion d'un électron par une impureté, source habituelle de la résistivité résiduelle des métaux; ce gap est paramètre d'ordre de la supraconductivité(30).

Son origine se trouve dans l'interaction entre les électrons; elle peut être attractive du fait du couplage avec les phonons (35)(30).

Cette interaction est retardée, on utilise cependant des méthodes hamiltoniennes, vu l'écart entre les fréquences électroniques et celles des phonons.

- Nature de l'état fondamental

La formation de paires, de spin total nul, caractérise la supraconductivité BCS. La forme abrupte de la surface de Fermi autorise l'existence de telles paires, même pour une attraction très faible (35).

Si l'on se restreint à l'ensemble des configurations électroniques qui respectent la structure de paires, le terme d'interaction à deux corps de l'hamiltonien ne donnera que des éléments de matrice de même signe. Si on autorise par contre toutes les configurations, les relations de commutation des opérateurs fermions créent des compensations (30).

Cet état de paire de faible entropie sera réalisé aux basses températures.

- Classification macroscopique (35)(42)

On distingue généralement:

Supraconducteurs de 1ère espèce	Supraconducteurs de 2ème espèce
Métaux purs, pas d'équations locales	équations locales (London aux faibles champs). Alliages, métaux impurs.

Pour les corps de la première catégorie, la longueur de London γ_{London}, obtenue à partir de considérations où n'intervient pas la nature même du couplage BCS, est inférieure à ξ_o, longueur de corrélation caractéristique de ce couplage (35).

L'équation de London ne peut être valable.

La thermodynamique impose une subdivision microscopique des supraconducteurs de second type (vortex); seules les conditions aux limites sur l'échantillon créent un morcellement macroscopique d'un corps de la première espèce (35),(42).

Les courbes de magnétisation sont très différentes pour les deux espèces.

Le paramètre de Landau-Ginzburg ( ) est un critère de classification accessible à l'expérience (35).

C) TRAITEMENT DE LANDAU-GINZBURG: GENERALITES (35,44,43)

L'énergie libre peut être développée au voisinage d'une transition de second ordre selon une méthode générale qui suppose:

1 - L'existence d'un paramètre d'ordre

2 - Une variation spatiale des grandeurs calculées grâce à cette description générale, lente à l'échelle des corrélations spécifiques du système.

Les coefficients sont en partie indéterminés, ils présentent des lois standard de variation avec la température.

Si on veut les déterminer parfaitement, la nature physique du couplage associé au paramètre d'ordre intervient; l'exemple classique de la détermination microscopique des coefficients du développement de Landau reste la supraconductivité BCS(45).

On peut utiliser cette énergie libre pour une modélisation thermodynamique qui renseigne sur les grandeurs fluctuatives (voir plus loin) ou se contenter d'une approximation de champ moyen, obtenue en minimisant cette fonction thermodynamique.

En champ moyen; le cas de la supraconductibilité (35)

On minimise cette énergie libre qui comporte un terme phénoménologique en $|\nabla\theta|^2$ qui décrit la non uniformité du paramètre d'ordre θ .

Pour un supraconducteur placé dans un champ magnétique, les équations consistantes sont quasi insolubles. Le développement de Landau permet d'obtenir un couple d'équations locales (condition 2), l'une pour le paramètre d'ordre, l'autre pour les champs magnétiques et courants associés.

Historiquement Landau introduisit un terme de jauge, remplaçant $-i\hbar\vec{\nabla}$ par $-i\hbar\vec{\nabla} - e^{*}\frac{\vec{A}}{c}$ dans le développement phénoménologique, car la supraconductivité concerne des électrons.

e^{*} n'est qu'une grandeur quelconque à priori, homogène à 1 charge électrique

Cette idée qui donne toute sa richesse à cette méthode de développement est justifiée. Lorsqu'on change la jauge, $\vec{A} \to \vec{A} + \vec{\nabla}\chi(r)$ χ est une fonction scalaire le potentiel de paire consistant $\Delta(\vec{r})$ devient $\Delta(\vec{r}) \exp \frac{2ie}{\hbar i} \chi(\vec{r})$.

L'invariance de l'énergie libre d'un développement de Landau impose le terme de jauge et précise e = 2e

Les deux équations locales sont obtenues en minimisant le développement, en négligeant les intégrales de surfaces.

Chacune définit une longueur caractéristique, leur rapport est le paramètre de Landau Ginzburg.

Le paramètre d'ordre obéit alors à une équation monoparticulaire de type schrodinger non linéaire; les supercourants sont les courants de probabilité associés à cette particule; les conséquences physiques sont très importantes (46,47).

D) FLUCTUATIONS THERMODYNAMIQUES

Les deux techniques présentées utilisent un développement de Landau.

1/ Méthode de l'intégrale fonctionnelle:

Généralités

Par une description statistique, on obtient toutes les grandeurs thermodynamiques exprimées en fonction du paramètre d'ordre θ.

Il faut évaluer des intégrales fonctionnelles, la fonction de

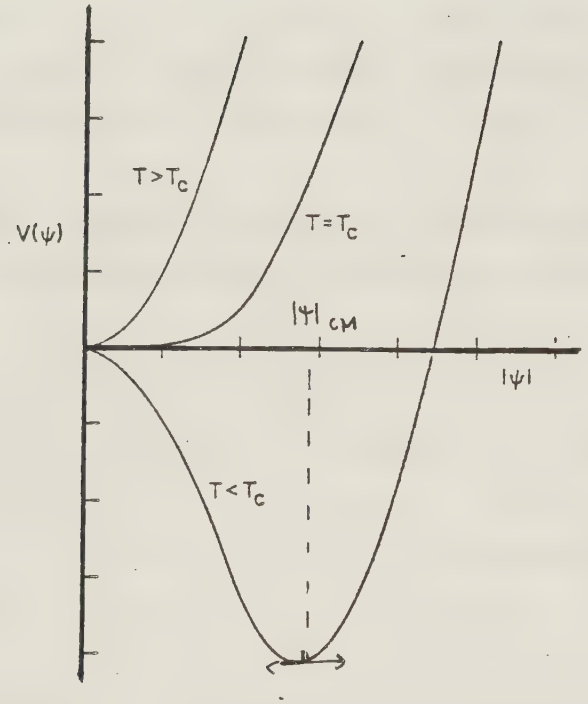


Figure 2: Pour un système unidimensionnel, l'évaluation des intégrales fonctionnelles s'effectue grâce à un hamiltonien effectif.
Le paramètre d'ordre $|\psi|$ obéit à une équation de Schrödinger (ici indépendante du temps) monoparticulaire.
Le potentiel imposé à cette pseudoparticule $V(\psi)$ est anharmonique, il dépend de la température.
$|\psi|_{cm}$ résultat du champ moyen.

de partition Z s'écrit:

$$Z = \int \delta\theta \exp\{-\beta F_T(\theta)\} \qquad (\alpha)$$

On intègre sur toutes les configurations possibles du paramètre d'ordre. $F_{(T)}$ est le développement de Landau, indexé par la température considérée. $\beta = \frac{1}{kT}$, k étant la constante de Boltzmann.

La longueur de corrélation s'écrit à partir de

$$\langle \theta_{(x)}\ \theta^{*}_{(o)} \rangle = \frac{1}{Z} \int \delta\theta \left| \exp\{-\beta F_T(\theta)\} \right| \times \theta_{(x)} \times \theta^{*}_{(o)}$$

x est une coordonnée de position, o est l'origine considérée.

2/ Systèmes unidimensionnels: (48)

Les intégrales (α) et (β) sont très formelles; on peut les évaluer lorsque le problème est à une dimension (49).

La solution mathématique s'obtient en considérant un hamiltonien effectif à une dimension de variable θ

Soient $|\phi_n\rangle$ et ε_n ses états et énergies propres, on trouve finalement

$$\langle \theta_{(x)}\ \theta^{*}_{(o)} \rangle = \sum_n \left| \langle \phi_n | \theta | \phi_o \rangle \right|^2 \exp - \frac{\beta x}{\xi_o} (\varepsilon_n - \varepsilon_o)$$

ξ_o est une constante.

L'indice o désigne l'état fondamental?

Remarques:

Cet hamiltonien s'écrit $H = -cte \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + a|\theta|^2 + b|\theta|^4 = -cte \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + V_T(\theta)$.

$V_T(\theta)$ n'est autre que le développement de l'énergie libre à la température considérée lorsque le paramètre d'ordre est uniforme (fig.2).

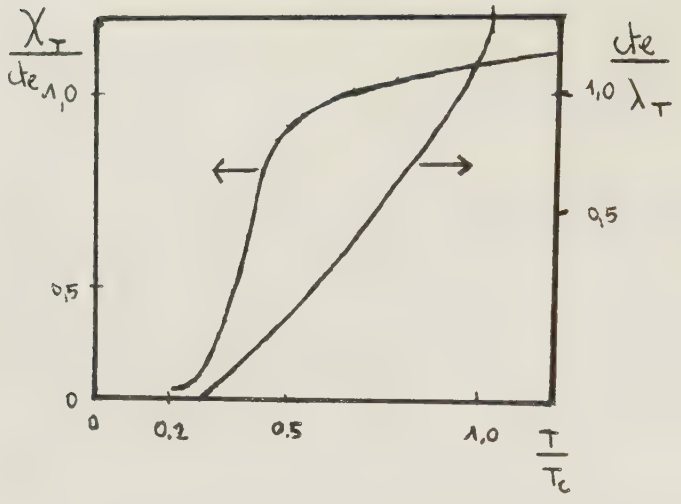


Figure 3 : Les corrélations transverses sont traitées en champ moyen

χ_T: Susceptibilité

λ_T: Longueur de cohérence

T: température; T_c température de transition obtenue en champ moyen.

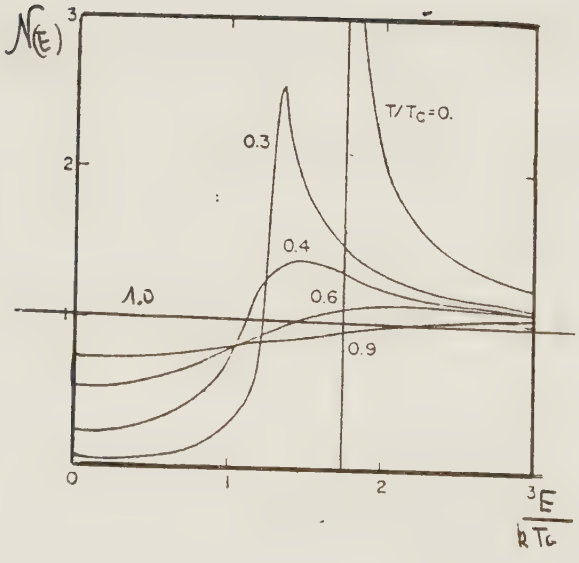


Figure 4: Lorsque T diminue, la densité d'états $N(E)$ se modifie, il y a ouverture d'un gap.

On est ramené à la résolution des états propres d'une particule dans un potentiel anharmonique. Lorsque T est très voisin de T_c (transition) les importantes longueurs de corrélations sont traduites par des états excités proches du fondamental.
Pour $T<T_c$, on peut s'intéresser à un développement à partir de la valeur trouvée en champ moyen.

3/ Modèles de chaines unidimensionnelles parallèles, faiblement couplées: (50)

Pour se ramener à un problème unidimensionnel, on traite le couplage transverse en champ moyen. La susceptibilité totale s'obtient à partir de celle d'une seule chaine χ_{1D} qui s'écrit:

$$\chi_{1D} = \frac{1}{kT} \int dx (\exp iqx) \times < \theta_{(x)} \; \theta_{(o)} >$$

x est l'abcisse sur une chaine.

Lee Rice et Anderson (52) ont choisi une forme de l'énergie libre adaptée à des chaines qui présentent facilement un gap au niveau de Fermi. (modèle phénoménologique).

La susceptibilité et la longueur de cohérence (voir figure 3) montrent qu'il faut attendre un comportement tridimensionnel lorsque la température est inférieure à $T_{cm}/4$ (T_{cm} température de champ moyen). (la longueur de cohérence diverge, les corrélations transverses sont alors efficaces).

La fonction de Green calculée renseigne sur la densité d'état qui dépend donc dans ce modèle de la température (53) (fig.4).

4/ Méthode dépendante du temps: (Landau-Ginzburg)

Pour calculer des conductivités fluctuatives il faut connaitre les variations temporelles du paramètre d'ordre.

La méthode de champ moyen conduisait à une équation monoparticulaire. de type Schrödinger, indépendante du temps:

$$\alpha\theta + \beta\theta^3 + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{i} \vec{A}\right)^2 \theta = 0 \qquad (35)$$

en l'absence de champ on la généralise, pour une température proche de la transition:

$$\alpha\theta + \beta\theta^3 + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right)^2 \theta = -\gamma\hbar \frac{\partial\theta}{\partial t} \qquad (54,55)$$

H.J.Schulz (56) a développé une théorie, pour les composés étudiés, sur les fluctuations supraconductrices qui précèderaient la transition (contribution à la conductivité).

BIBLIOGRAPHIE DES CHAPITRES: - Présentation des composés
- Les électrons de conduction, description qualitative
- Le gaz électronique, remarques théoriques.

Articles d'introduction: on pourra consulter par exemple:

Physics in One dimension, T.D.Schultz the Physics and chemistry of low dimensional solids D.Reidel C56.

J.Friedel, Nato Advanced Study institutes Series B, physics volume 29

A.J.Berlinsky, Contemp.Physics 1976 Vol 17 n° 4 p 331

G.A.Toomks, Physics Reports (section C de phys.Letters) 40 n° 3 p 181

1) K.Bechgaard, C.S.jacobsen, K.Mortensen, H.J.Pedersen, N.Thorup SSC Vol 33 p 1119.
2) Consulter les références de 16 à ce sujet.
3) T.D.Schultz, (article d'introduction)
4) C.Cohen Tanoudji, B.Diu, F.Laloë, Mécanique quantique tome II, p 1414 Hermann
5) J.C.Slater, Phys.Rev.128, 1437, 1962.
6) D.Pines, Elementary excitations in solids, Benjamin 1964
7) voir ref 10 par exemple
8) A.Blandin, cours DEA
9) J.M.Ziman, Principles of the theory of Solids Cambridge University press 1965
10) J.Friedel (Article d'introduction)
11) M.J.Rice, Nato advanced studies institutes Series B, physics volume 7
12) M.J.Rice et R.Strässler SSC 1973 a 13, 125
13) voir 10
14) A.J.Berlinsky (article d'introduction)
15) l'exemple le plus classique est celui du champ moyen introduit pour le ferromagnétisme (R.Castaing, propriétés de la matière, cours de maitrise)
16) R.H.Friend et D.Jérome, J.Phys.C.,Solid State Physics Vol 12 1279.

17) L.Landau, E.Lifchitz, Editions de Moscou, Physique Statistique.
18) G.A.Toombs (Article d'introduction)
19) Voir plus loin, en particulier la réf.52.
20) R.E.Peierls, Quantum theory of Solids, Clarendon Press Oxford 1953.
21) J.P.Pouget, S.K.Khanna, F.Denoyer, R.Comes, A.F.Garito, A.J.Heeger, Phys.Rev. Lett 1976, 37,437.
22) W.Kohn, Phys.Rev.Letter 2, 393, 1959.
23) R.H.Friend, M.Miljak, D.Jérome, Phys.Rev.Lettres 40, 1048,1978
24) S.Megter, R.Comès, C.Vettier, R.Pynn, A.P.Garito, SSC sous presse.
25) J.P.Pouget, S.Megter, R.Comès, in Annual Conf.of the Condens. Matter. Division of the European physical society.Antwergen 1980, Plenum Press, to be published.
26) J.J.André, A.Bieber, F.Gauthier, Ann.Phys.1976 t I n° 45.
27) A.Abrikosov, L.P.Gorkov, E.Dzyaloshinsky: Methods of Quantum Field in statistical physics; Prentice hall p 43 et suivantes.
28) J.Solyom, Advances in Physics 1979, vol.28, n° 2, 201-303.
29) S.Barisic, S.Brazovskii, Proceedings EPS Conf.Anvers (1980).
30) C.Kittel, théorie quantique du solide, Dunod.
31) Fetter et Valeka, Quantum theory of many particles systems Mc Graw Hill Book Company
32) Ref 30 p113
33) D.Pines, Elementary excitations in solids, Benjamin 1964.
34) Ref 31 p 441
35) P.G.de Gennes: Superconductivity of metals and alloys Benjamin p.137.
36) Ref 30 p 170
37) Ref 31 p 442
38) Y.Nambu, Phys.Rev.648 (1960)
39) J.R.Schrieffer, Theory of superconductivity Benjamin 1964.
40) Réf-35 p 105
41) B.Horovitz SSC Vol 18 p 445 1976
42) Ref 27 p 49
43) D.St-James, G.Sarma, E.J.Thomas "type II Superconductivity" Pergamon Press 1969.

44) Landau et Lifchitz, Physique statistique p 518 (Mir)

45) L.P.Gorkov, JETP Soviet Physics Vol 36 (9) n° 6 1959.

46) B.D.Josephson, Advances in Physics 14, 419 1965.

47) John Clarke, La Recherche n° 38, Oct 73.

48) D.J.Scalapino, M.Sears, R.A.Ferrell, Phys.Rev.B Vol 6 n° 9 p 3409.

49) R.P.Feynmann, AR Hibbs, Quantum Mechanics and path integrals (Mc Graw-Hill).

50) D.Scalapino, Y.Imry, P.Pincus, Phys.Rev.B Vol 11 n° 5 p 2042

51) A.Blandin: Réponses linéaires et susceptibilité généralisée cours DEA.

52) P.A.Lee, T.M.Rice, P.Anderson, Phys.Rev.Letters Vol 31 n° 7 p 462.

53) E.Abraham et T.Tsuneto, Phys.Rev. Vol 152 n° 1 p 416.

54) W.J. Skocpol et M.Tinkam, Rep.Prog.Phys.1975,38 p 1049.

55) A.Schmid, Phys.Kondens.Materie 5, 302, 1966.

56) H.J.Schultz, D.Jérome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard. Possibility of superconducting precursors effects in quasi-one dimensional organic conductors. Soumis au Journal de Physique.

$(TMTSeF)_2-PF_6$

PRESENTATION

- Structure cristallographique (1) (voir présentation générale des composés étudiés)

Pour $(TMTSeF)_2-PF_6$, les paramètres de la maille sont:

$a = 7,297$ Å $\quad \alpha = 83,39°$

$b = 7,711$ Å $\quad \beta = 86,27°$

$c = 13,522$ Å $\quad \gamma = 71,01°$

L'inclinaison (alternée) des molécules planes par rapport à $(\vec{c},\vec{b})$ vaut 1,7°.

- Propriétés physiques

Les mesures de réflectivité longitudinale indiquent une fréquence de plasma de 8200 cm^{-1}; transversalement, selon $\vec{b}$ où 3,65 Å séparent deux molécules organiques, on observe un comportement métallique de bandes étroites (2). La masse effective calculée dans cette direction vaut m/16, m étant la masse d'un électron libre. Toujours selon le même axe (molécules planes côte à côte), la distance entre deux atomes de sélénium proches voisins est légèrement inférieure au double du rayon de Van der Walls de cet élément.

D'après le laboratoire de synthèse (1), la conductivité longitudinale mesurée en continu vaut, 540 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, à température et pression ambiantes. Elle est 300 fois inférieure dans la direction $\vec{b}$ et négligeable selon $\vec{c}$, où les molécules planes sont séparées par les groupements minéraux. A 35 GHz, on trouve 310 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour l'axe d'empilement.

Lors des refroidissements réalisés sous pression atmosphérique, on constate l'apparition d'une phase isolante, pour tous les composés $(TMTSeF)_2-X$, aux alentours de 15 K; on observe alors, entre la température ambiante et celle de la transition, une décroissance régulière de la résistivité longitudinale.

Bien qu'il s'agisse d'un comportement typique des composés unidimensionnels, notons déjà(voir plus loin)que la nature de la phase isolante est inhabituelle (ce n'est pas une transition de Peierls).

Le pouvoir thermoélectrique, toujours mesuré à pression ambiante, est positif, il vaut 20 μVK^{-1} environ vers 300 K, ce qui concorde avec une distribution unidimensionnelle de charges positives (trous d'une bande remplie aux 3/4). La largeur de bande calculée est en accord avec celle déduite des mesures de réflectivités optiques (1eV environ). La décroissance du pouvoir thermoélectrique, linéaire et s'extrapolant à 0 pour une température nulle, au dessus de 40 K, correspond à une conduction de particules individuelles obéissant à l'équation de Boltzmann(3); aux plus basses températures (T<40K), la transition apparait de façon marquée après une légère concavité (fig.25)

Interrogations immédiates:

- Le rôle de la pression, d'une part à température ambiante (pour TTF-TCNQ on note un gain linéaire de 19% par kilobar), puis lorsqu'on refroidit d'autre part(stabilisation éventuelle d'une phase métallique, comme pour TMTSeF-DMTCNQ?(4)). Il s'agit plus généralement d'établir le diagramme de phases pressions-températures.

- Quelles sont les natures des phases observées? Existe-t-il des effets précurseurs aux transitions?

Les mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique ne peuvent seules répondre à ces questions; d'autres recherches sont nécessaires (Rayons X, résonance).

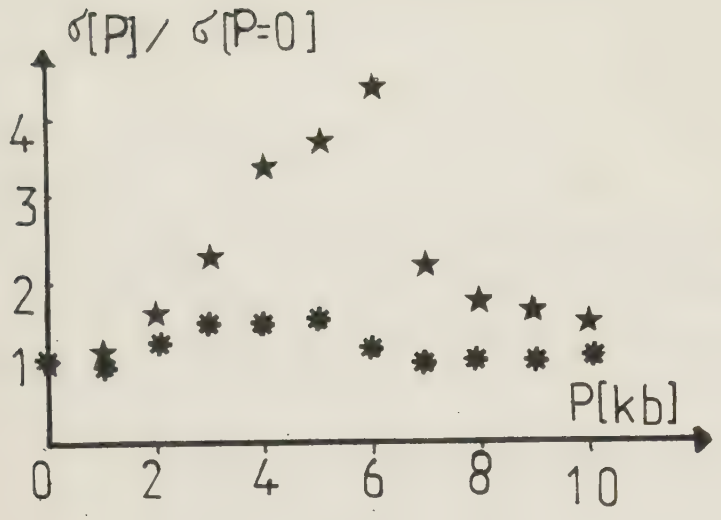


Figure 1: les montées en pression mettent en évidence la fragilité des échantillons.

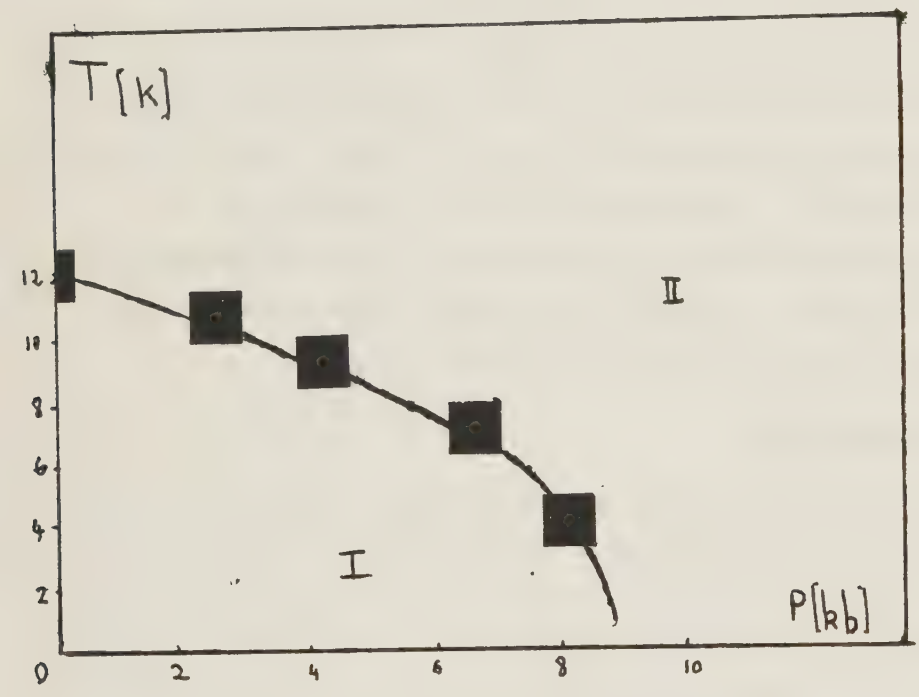


Figure 2: Disparition de la phase isolante(I) sous pression (II)phase conductrice.

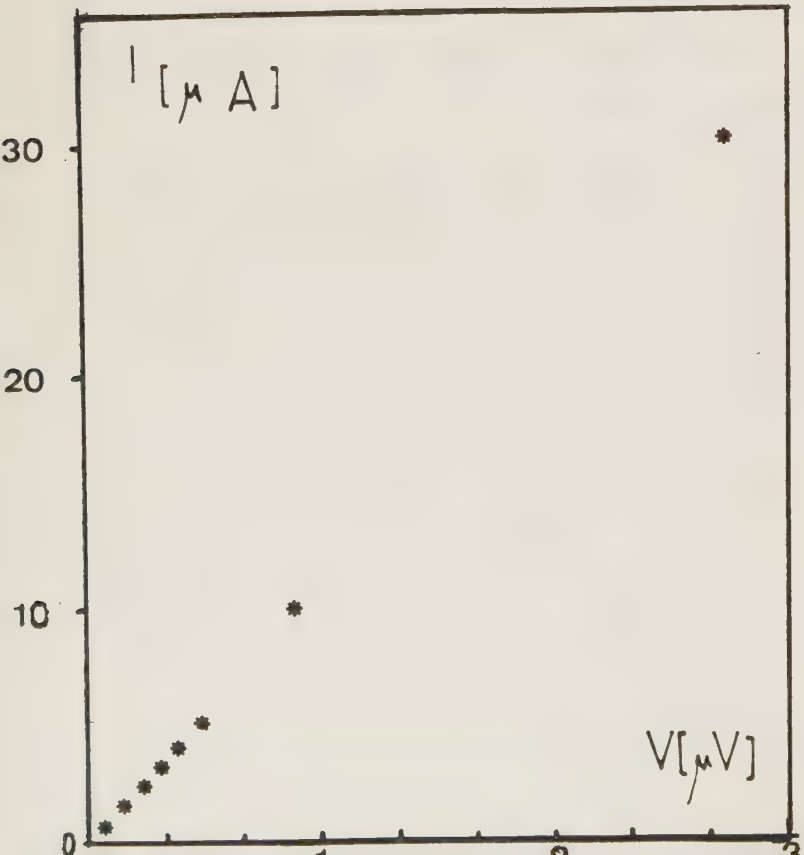


Figure 3: Linéarité courant-tension à faible température(1,3K)

CONDUCTIVITE LONGITUDINALE

Suppression de la phase isolante des basses températures

(T E [300 K; 1,3 K])

α) Température et pressions ambiantes:

Malgré les sources d'incertitudes (voir avant) on l'estime à 400 ou 450 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Les valeurs extrêmales sont 600 et 100 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, quelques échantillons brisés ont présenté une valeur encore inférieure.

L'accord avec les mesures de K.Bechgaard est correct.

β) Température ambiante, pression variable: (montées en pression)

La conductivité longitudinale augmente linéairement de 15% (fig.1) environ par kbar, la dégradation précoce des échantillons (voir mesures de résistivité), parfois dès 2Kb, empêche une mesure précise.

γ) Suppression de la phase isolante (voir courbes n°s 2,4,5)

La température de transition diminue légèrement de 0 à 9 Kb, puis s'effondre; au delà de 9 Kb, l'échantillon reste conducteur jusqu'à 1.3 K, limite du cryostat à évaporation. Au réfrigérateur à dilution, une phase supraconductrice apparait (voir plus loin).

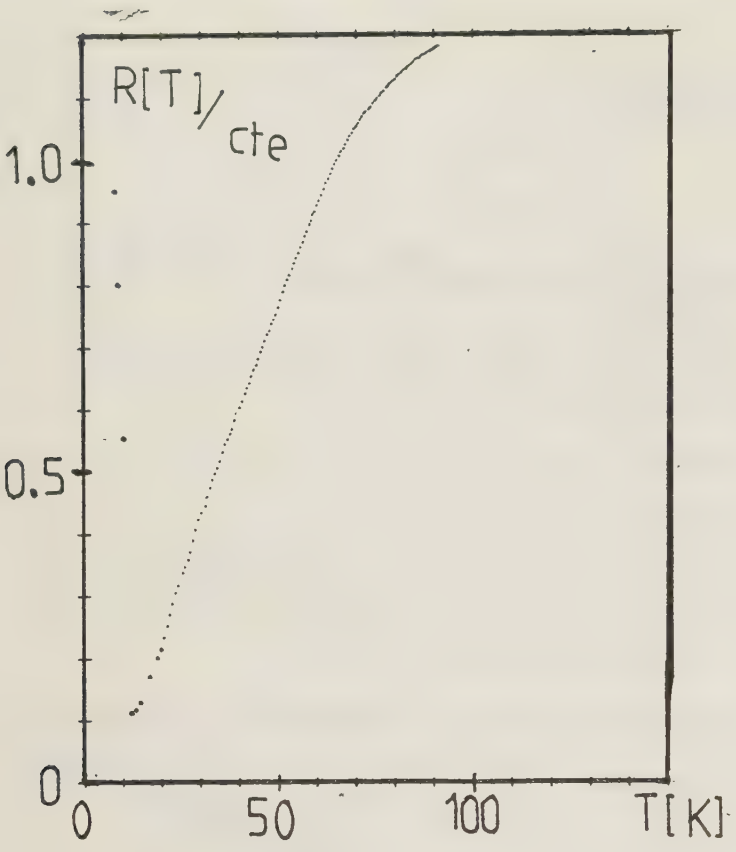
La nature de cette phase isolante a été établie par des expériences de résonance magnétique (5): il s'agit d'une localisation des électrons, accompagnée par un ordre antiferromagnétique de spin: cela explique l'absence d'effets précurseurs, habituellement visibles sur les clichés rayons X(6), et qui indiquent pour les composés unidimensionnels la présence d'ondes de densité de charges (transition de Peierls).

δ) Caractéristiques de la phase métallique: (conductrice) (fig.4)

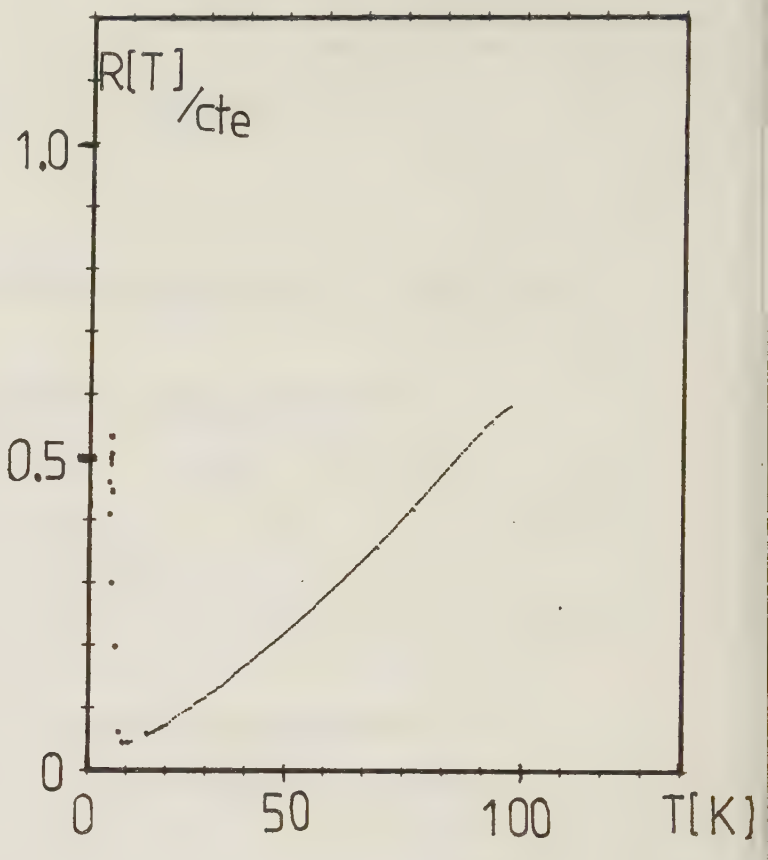
Après la solidification de l'isopentane, (voir avant) la résistance mesurée decroit régulièrement avec la température.

On note une légère concavité variable selon l'échantillon, tournée vers les valeurs inférieures aux faibles températures.

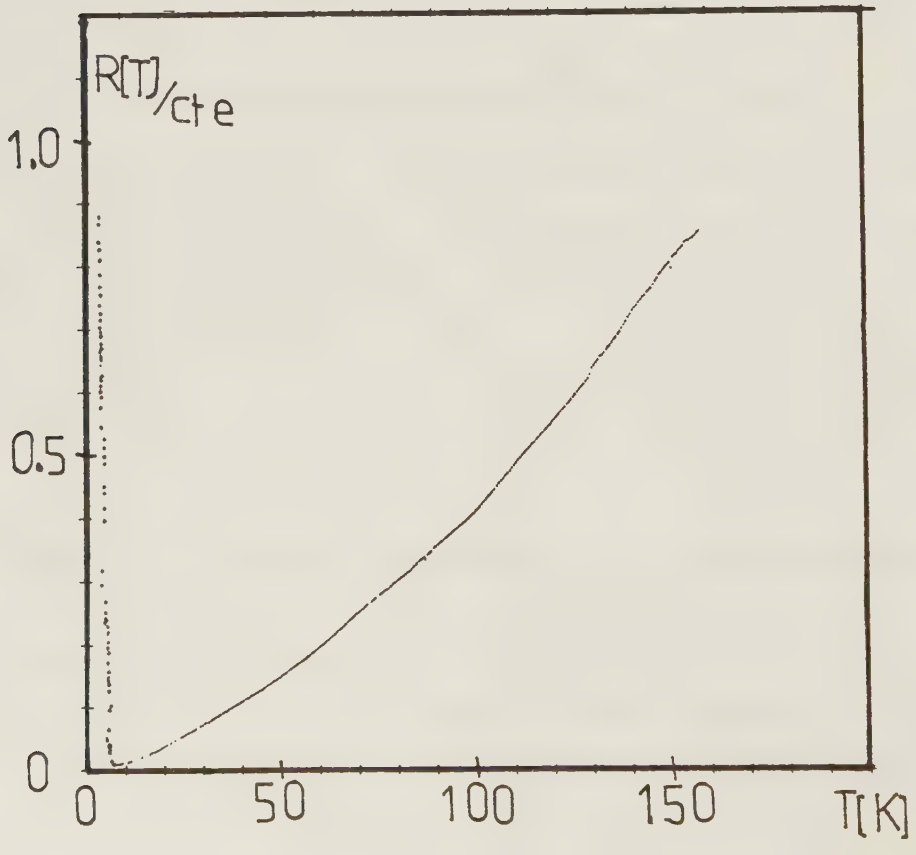
Figures 4 : refroidissement sous pression.



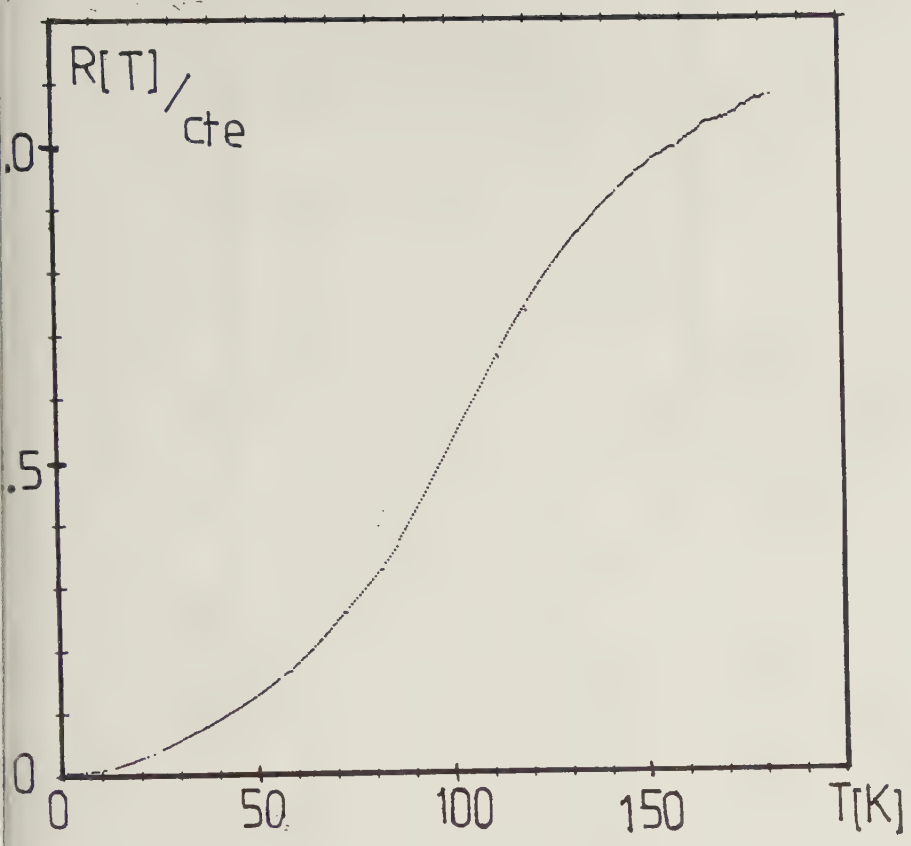
4a: 2,5 kb



4b: 6,5 kb



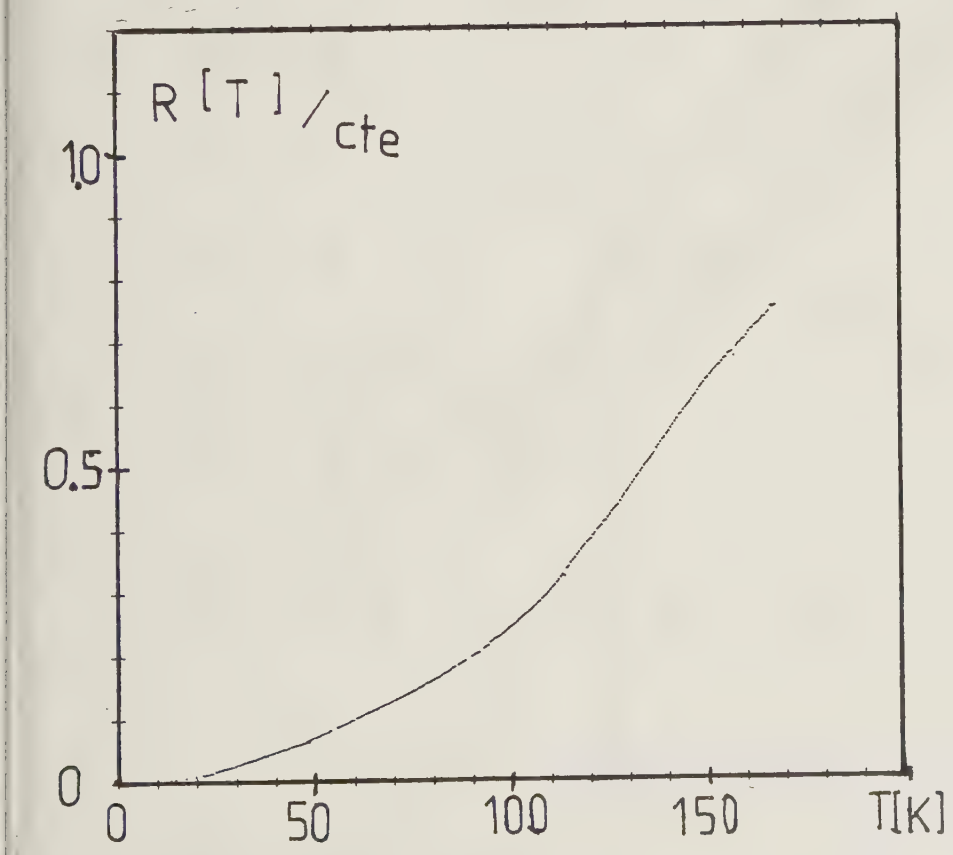
4c: 8 kb



4 d

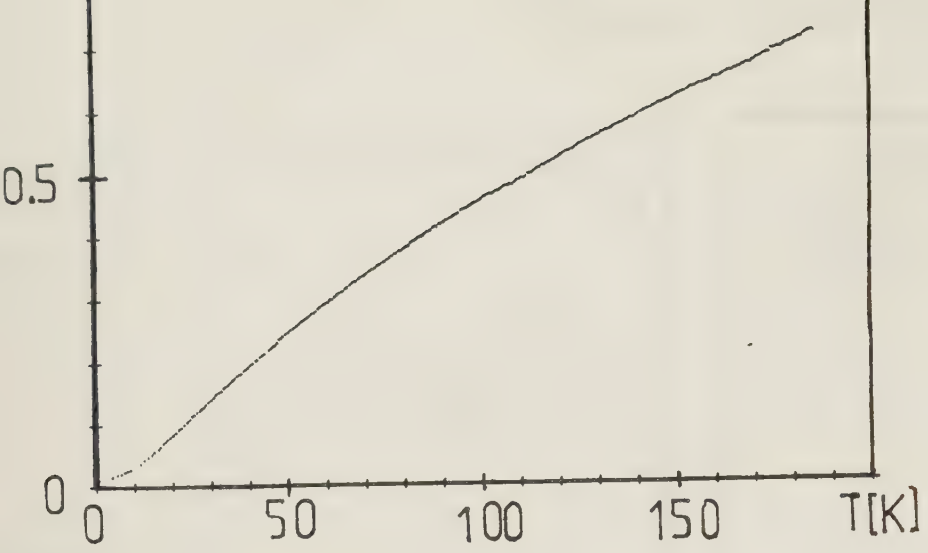
p = 9 kb

la phase isolante est supprimée

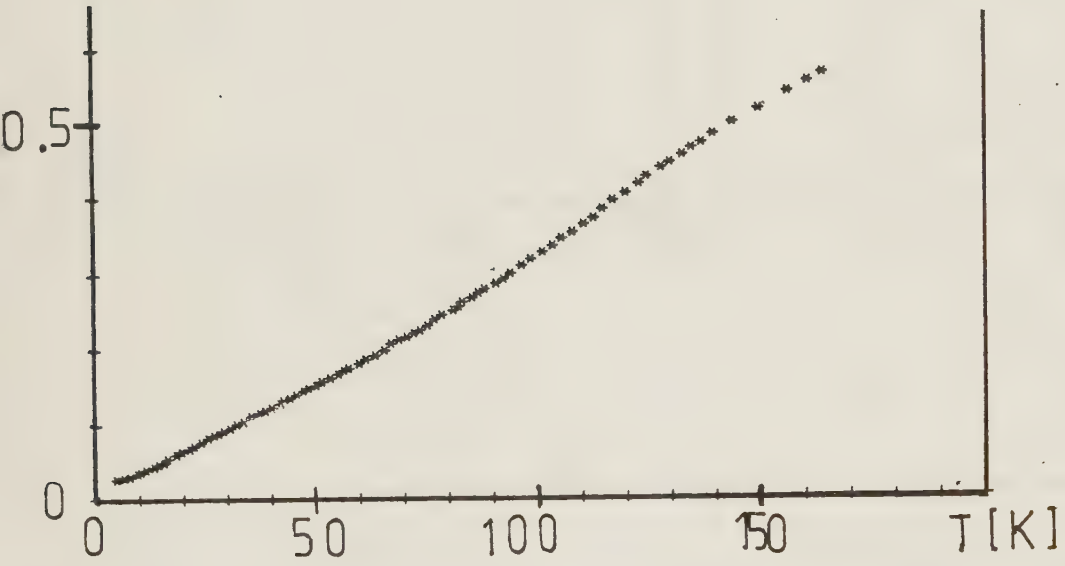


4 e

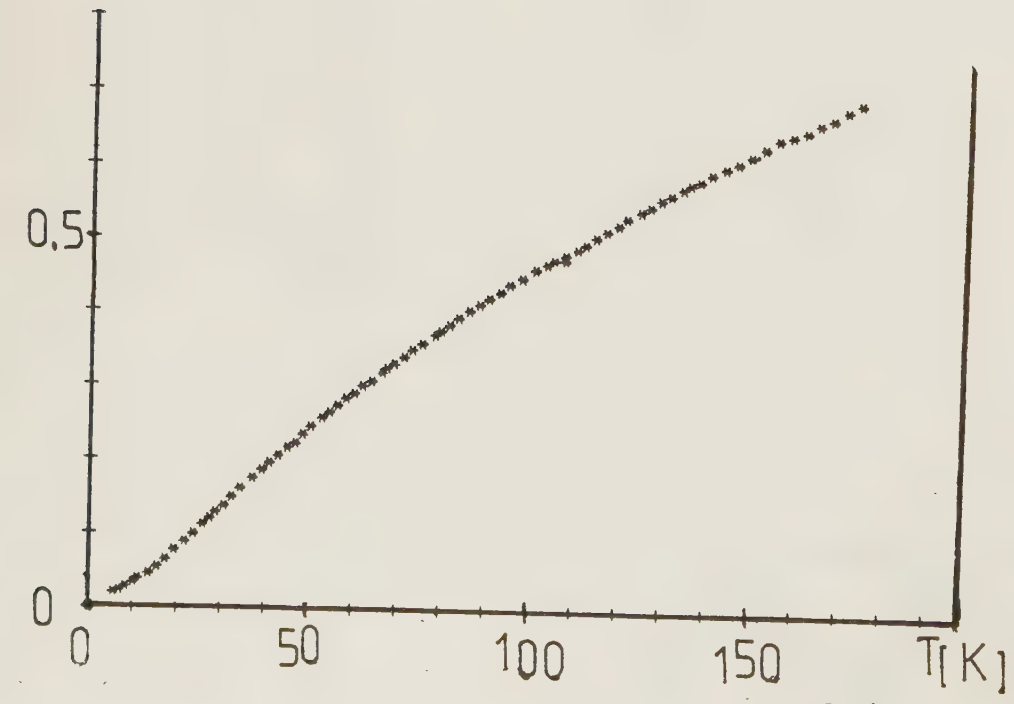
p = 10 kb



4 f
p = 11 kb



4 g
p = 12 kb: 1er échantillon



4 h
p = 12 kb; 2ème échantillon

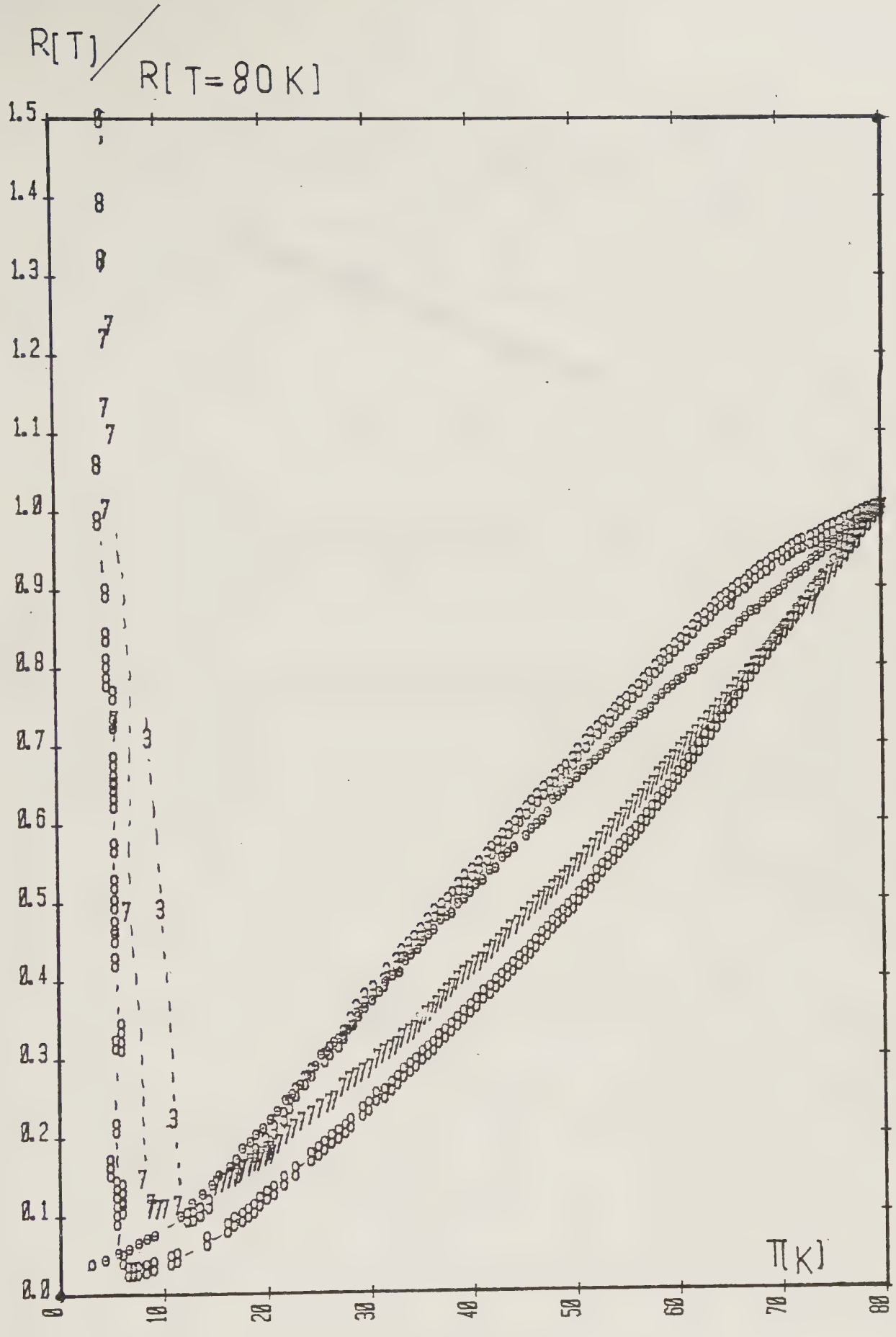


Figure 5 : courbes normalisées à 80 K

3 : 2,5 kb 8: 8 kb
7 : 6,5 kb ⊙: 12 kb

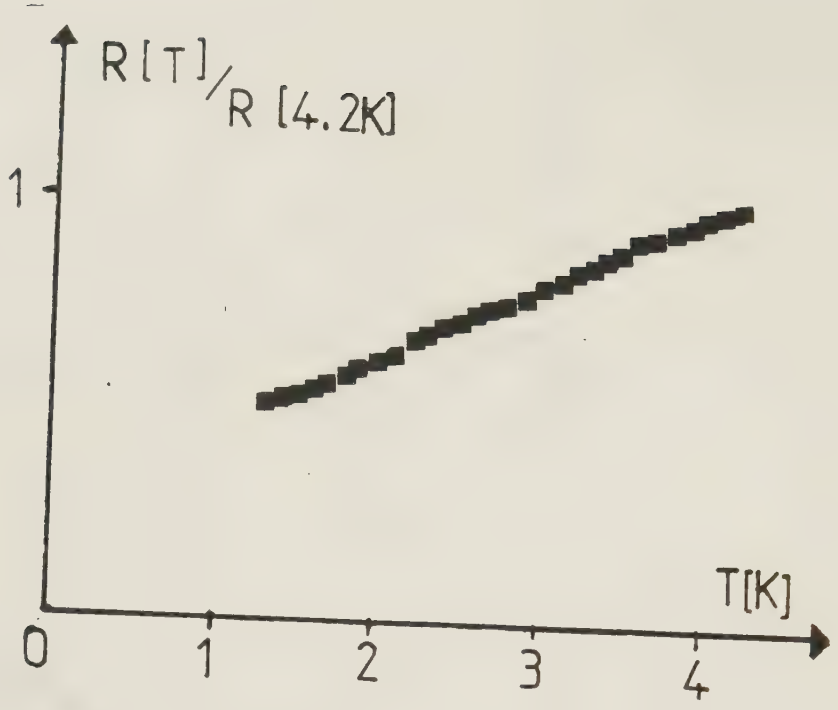


Figure 6 a: en phase métallique à 10 kb, la résistance décroit régulièrement jusqu'à 1,3 K, limite du cryostat à évaporation.

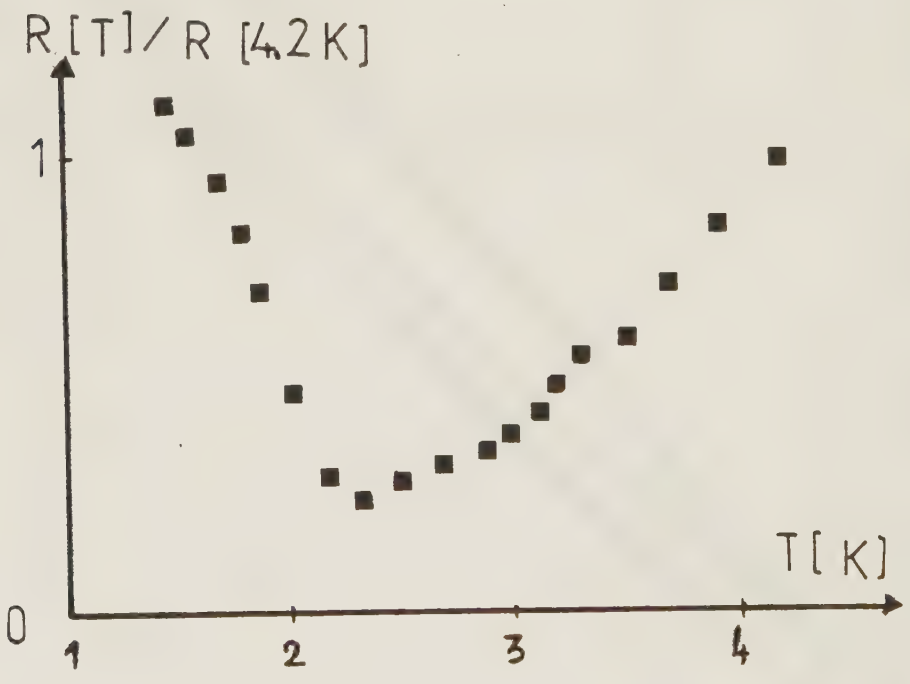


Figure 6 b: à 9 kb on note une amorce de transition.

On parle alors de phase métallique des électrons de conduction.

La disparition, au-delà de 9 Kb de la transition isolante autorise la permanence de l'état métallique jusqu'aux plus basses températures précédant l'apparition de la supraconductivité (1 K à 12 Kb)

A l'hélium, on constate alors un gain très important de conductivité σ, par rapport à celle mesurée, à la même pression, à température ambiante.

$$\frac{\sigma(T = 4,2K)}{\sigma(T = 300K)} \approx 100 \quad \text{en phase métallique}$$

Ce rapport très important est lié à l'absence de saturation, même aux plus basses températures (fig.6).

Un métal classique au contraire présente toujours une saturation de conductivité aux basses températures; (TMTSeF)-(DMTCNQ) atteint également une valeur résiduelle en dessous de 9 Kelvin (7).

Lorsqu'on extrapole à température nulle la courbe obtenue entre 1 et 4 K, on trouve cependant une résistivité résiduelle différente de zéro . Ceci laisse penser que les fluctuations thermodynamiques peuvent contribuer d'une manière assez importante à la conduction basses températures dans le composé étudié.

La linéarité courant tension (loi d'Ohm) est vérifiée pour une excitation inférieure ou égale à 3 mA, dans un échantillon de taille standard (fig.3).

Existence d'une phase supraconductrice à 12 Kb: (8,9)

La permanence de l'état métallique et l'absence de saturation de la conductivité jusqu'à 1,3 K ont suscité l'intérêt d'un refroidissement poussé: le cryostat à dilution et la cellule autonome de pression sont décrits ailleurs.La température minimale atteinte est inférieure à 30 mk.

α) En champ nul (fig 7,9)

Pour les deux échantillons, une phase supraconductrice a été observée, sous 12 Kb, aux températures inférieures à 0,9 K.

Le courant d'expérience étant de 100 µA, les résistances mesurées sont tombées en dessous du seuil de détection.

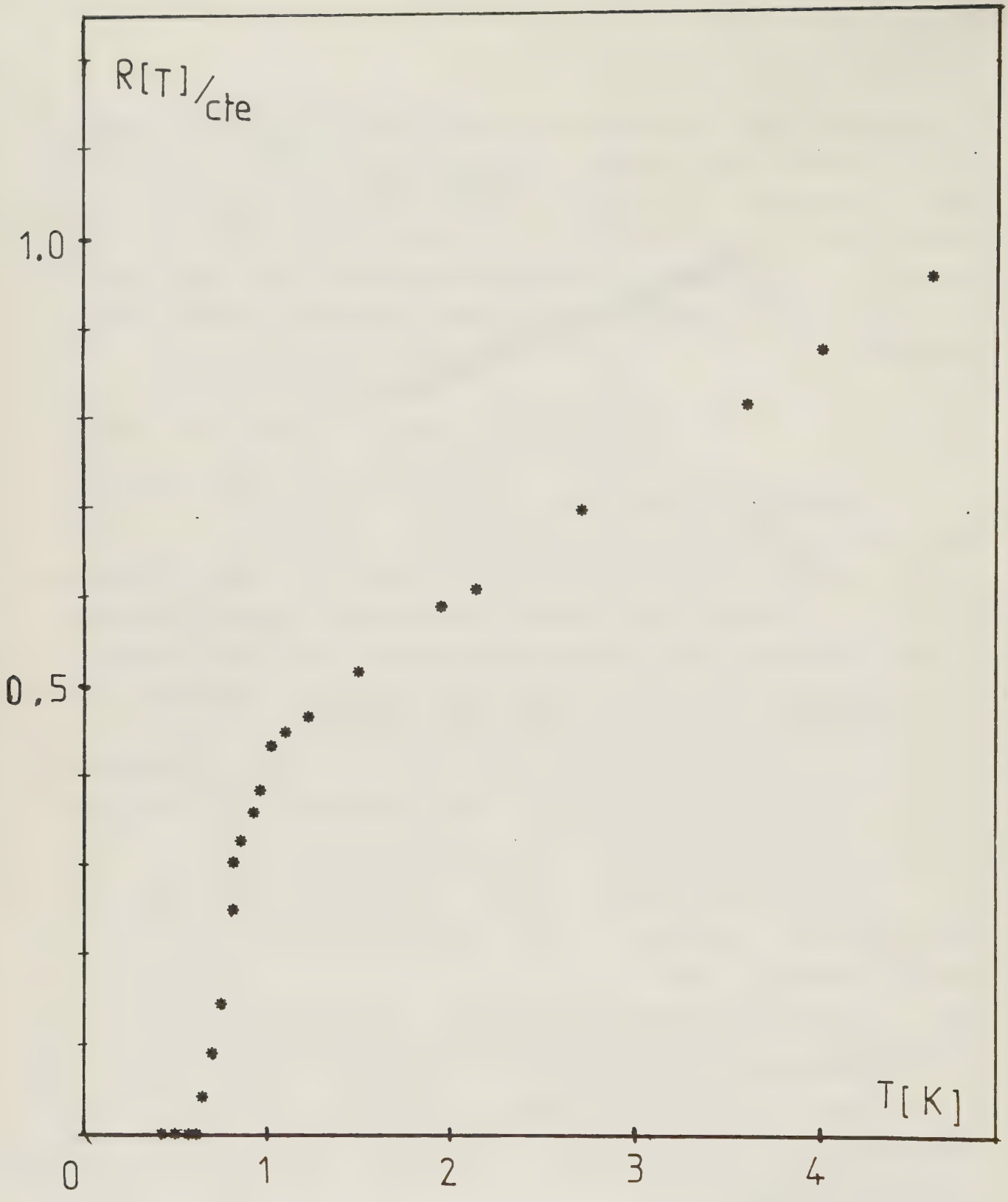


Figure 7a: La transition supraconductrice
échantillon n° 1
TE[0,5]K

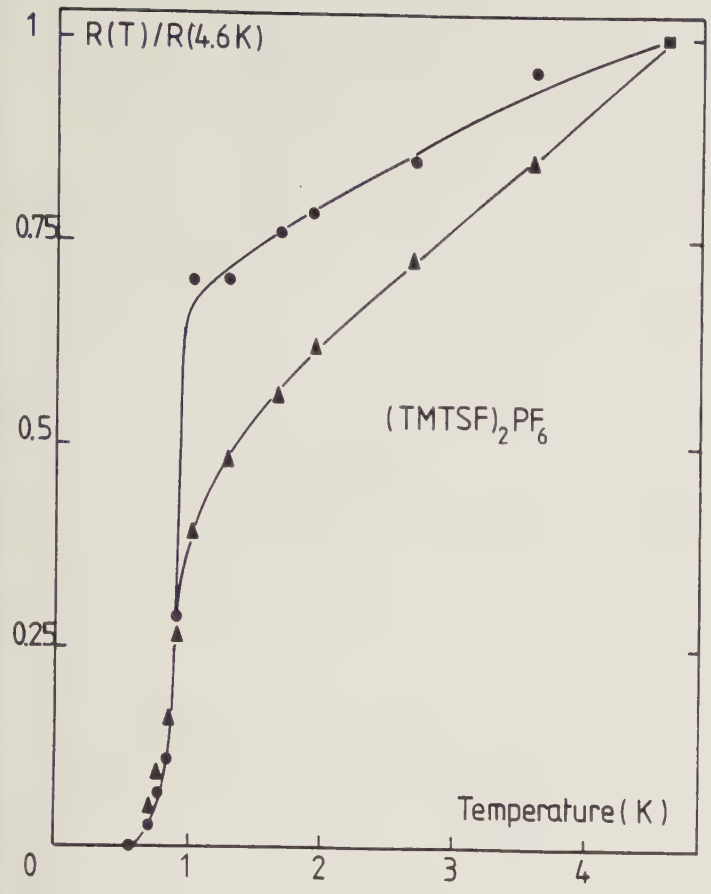


Figure 7b: 12 kb:

transition supraconductrice des deux échantillons.

● échantillon n° 2
▲ échantillon n° 1

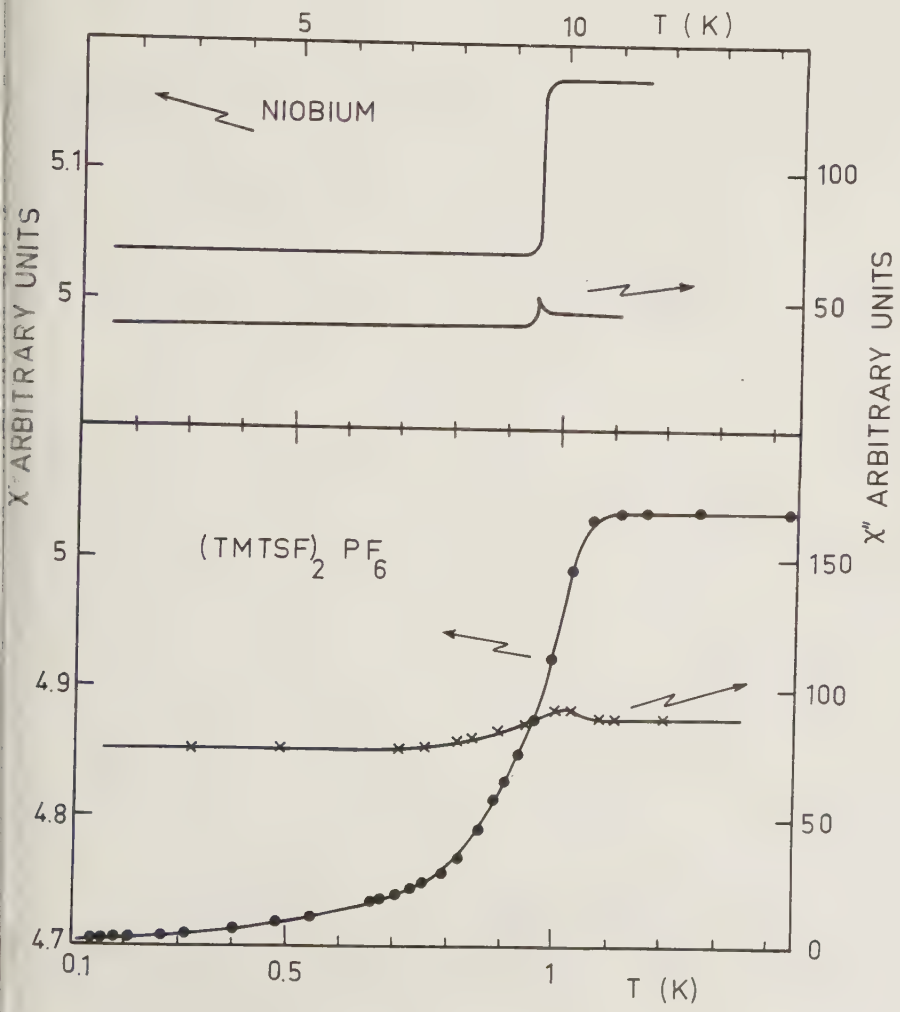


Figure 8: Les mesures de susceptibilité confirment l'existence de la phase supraconductrice le niobium sert à la comparaison des signaux obtenus.

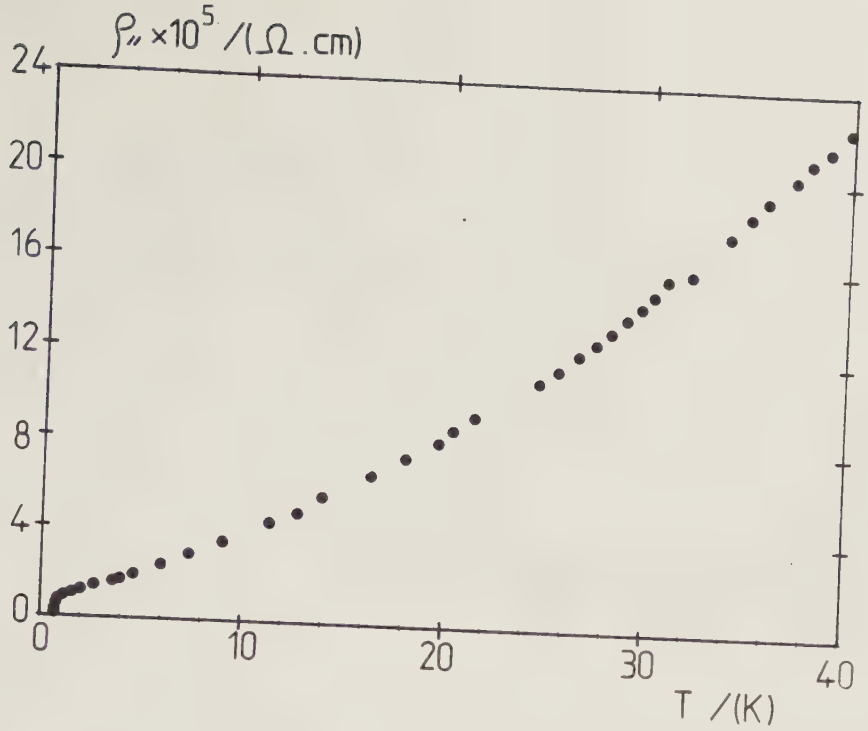


Figure 9: Variation de la résistivité à partir de 40 K (p=12 kb) (échantillon n° 2)

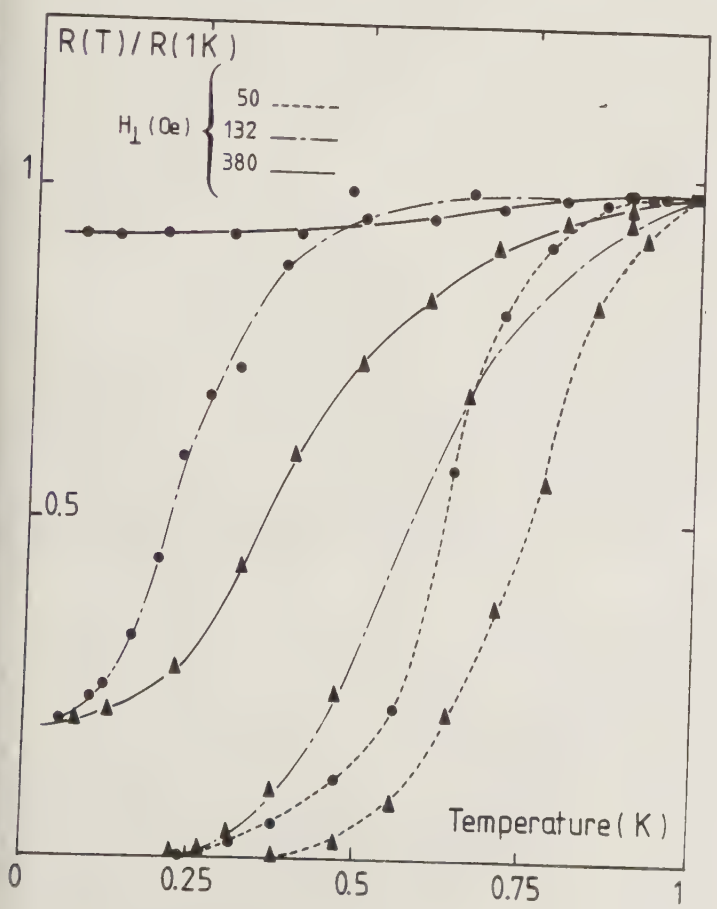


Figure 10: p = 12 kb

En présence d'un champ magnétique transverse, les courbes de résistivité des 2 échantillons sont décalées vers les faibles températures

▲ échantillon n° 1
● échantillon n° 2

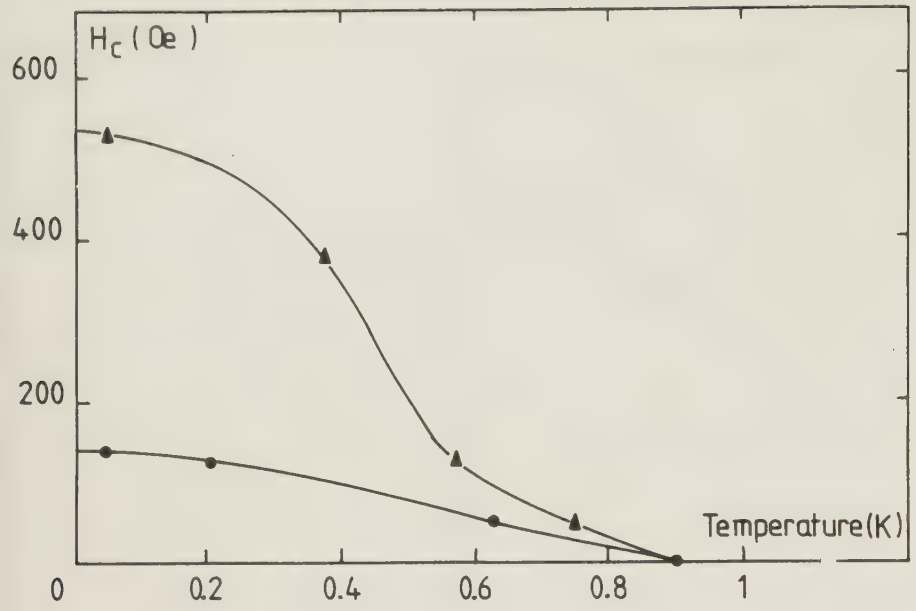


Figure 11:

champs critiques transver-
ses déduits des mesures d-
conductivité

▲ échantillon n° 1
● échantillon n° 2

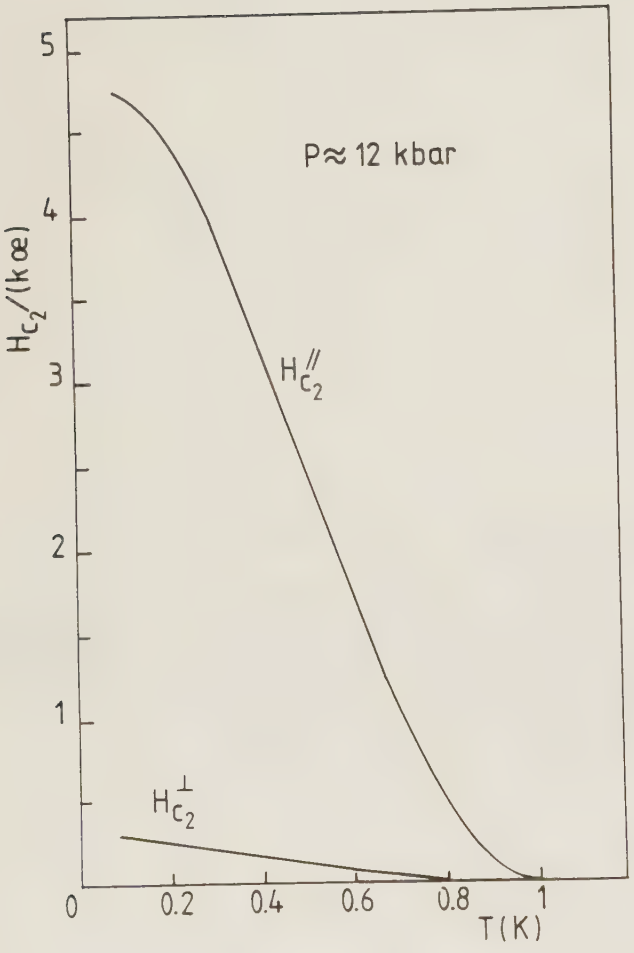


Figure 12: Anisotropie du champ critique (mesures de susceptibilité)

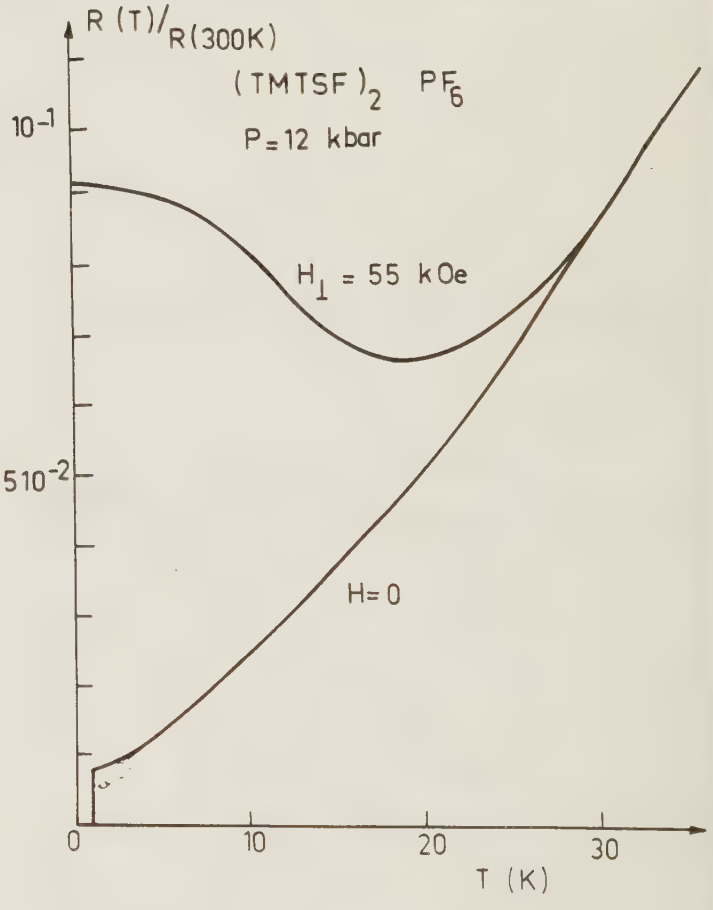


Figure 13: Sous fort champ transverse, le comportement rappelle celui de (TMTSeF)-(DMTCNQ)
échantillon n° 2

L'extrapolation de la partie prétransitionnelle des courbes de résistivité confirme l'existence d'une composante résiduelle.

La qualité des échantillons, qui présentaient des conductivités différentes à l'ambiante, influe sur la brutalité de la transition, mais pas sur sa température.

Ce point est confirmé par les mesures de susceptibilité (10) qui utilisent de nombreux spécimens du composé: le signal de transition est observé à une température bien déterminée.(fig.8).

La transition elle-même comporte trois parties rapprochées: une augmentation de concavité à son approche est suivie d'une brutale chute, enfin, l'annulation de la résistance nécessite un léger refroidissement supplémentaire.

En présence d'un champ magnétique, ce comportement est davantage marqué.

β) Application d'un champ magnétique transverse:

Le réfrigérateur à dilution comporte une bobine supraconductrice permettant de plonger l'ensemble de la zone refroidie dans un champ magnétique intense.

Les échantillons étant disposés transversalement au champ, les courbes de résistivité sont décalées (fig 10); les différences quantitatives du comportement de chacun d'eux traduisent celles de la densité de courant qui les traverse (géométrie, état cristallographique).

Pour l'un d'eux, on observe un champ critique caractéristique d'une supraconductivité de type II, l'autre par contre présente un aspect inhabituel(fig.11).

Le comportement sous fort champ transverse (fig 13) rappelle celui de (TMTSeF)(DMTCNQ). Dans les deux cas, une forte magnétorésistance transverse persiste jusqu'à 30 K, elle présente un minimum vers 19 K.

Des expériences de susceptibilité (Ribault-Mailly)(11) ont déterminé l'anisotropie du champ critique; pour une même température, sa valeur longitudinale excède largement celle trouvée transversalement.(fig.12).

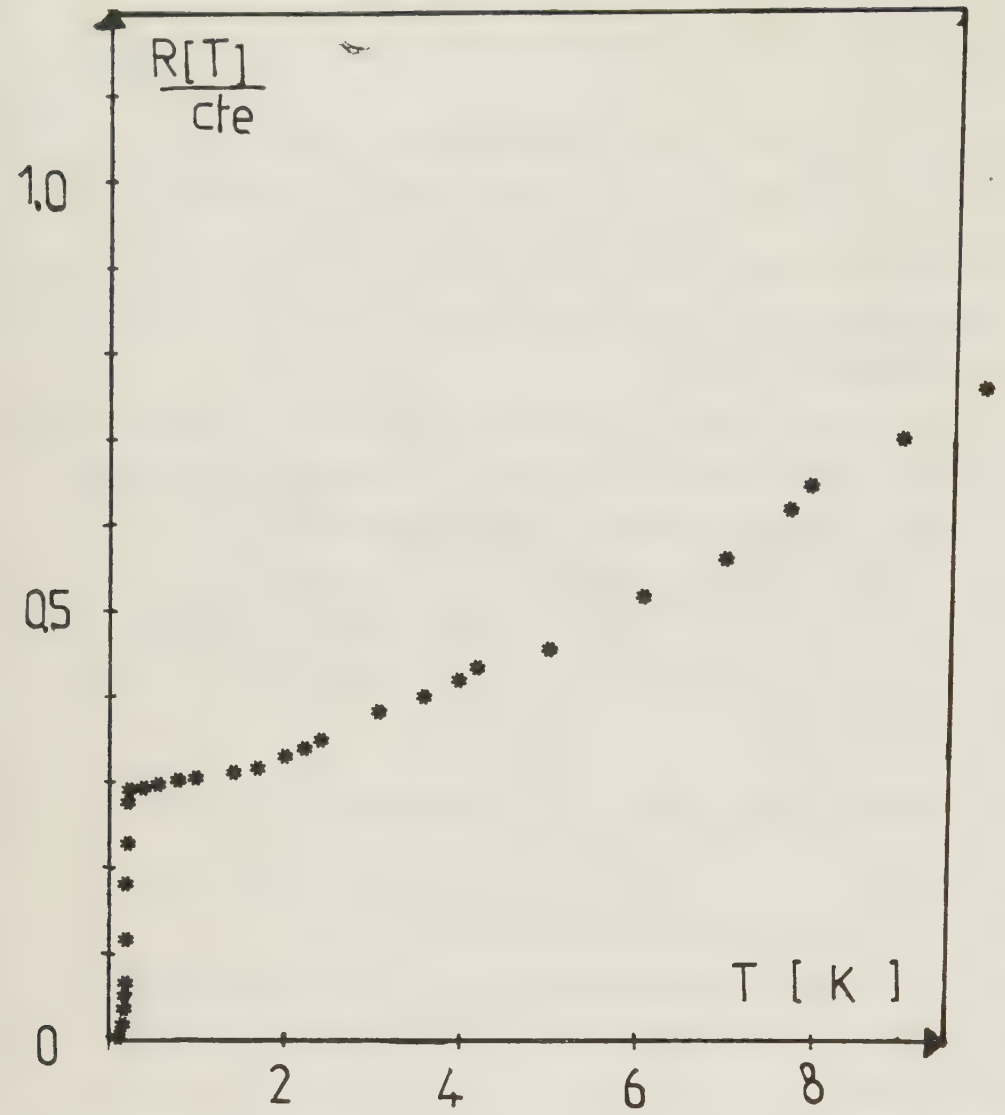


Figure 15:

Refroidissement à 24 kb

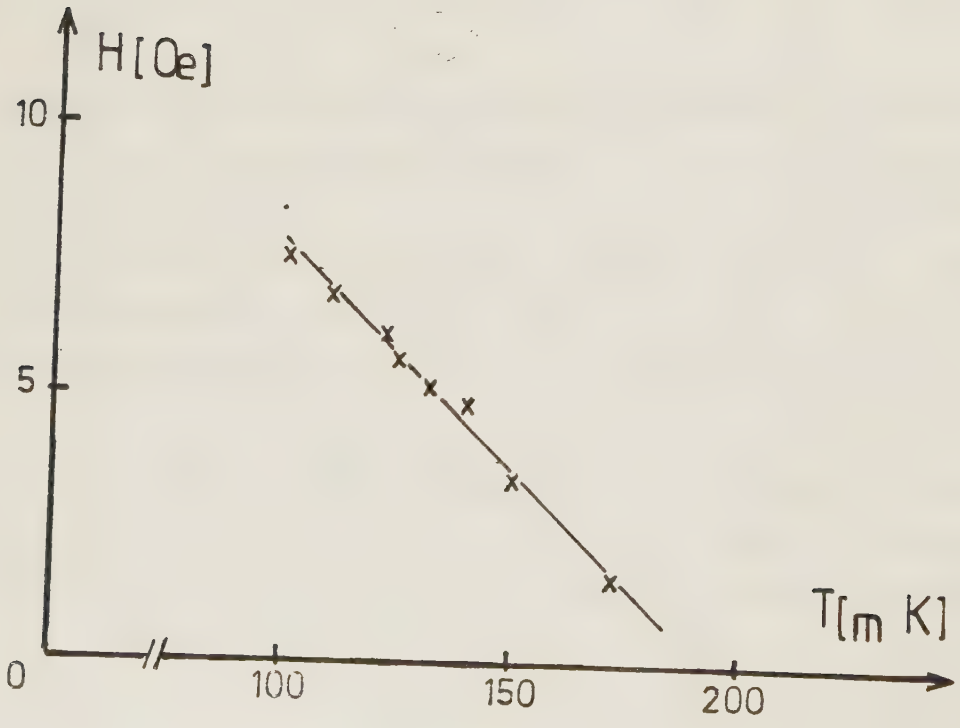


Figure 16:

champ critique transver
seà 24 kb, déduit de
mesures de résistivité.

Remarques

On ne connait pas l'orientation cristallographique transverse des deux échantillons utilisés lors des mesures de résistivité; par contre, pour la susceptibilité, la présence de nombreux spécimens du composé étudié moyenne les propriétés caractéristiques à ces deux directions.

γ) Compte rendu:

Un compte rendu à l'Académie rapporte cette observation d'une première supraconductivité organique.

Le coefficient de Landau-Ginzburg est évalué à 3 environ; le comportement du champ critique traduit la dimensionnalité du phénomène, qui dépend des valeurs respectives de la distance interchaines et de la longueur de cohérence transverse.

Une estimation de l'intégrale de transfert a été proposée.

La présente note a été rédigée avant l'identification de la nature de la phase isolante (ordre de spin quand P<10 Kb).

Influence de la pression sur la transition supraconductrice (12) (P > 10 Kb)

Un second refroidissement a été réalisé avec à nouveau deux échantillons, selon la même technique, mais à 24 Kb.

Cette pression est difficile à atteindre, elle nécessite une bonne maitrise des matériaux utilisés, surtout au niveau de l'obturateur; il est rare également que des échantillons la supportent convenablement.

Malgré leur comportement médiocre (faible baisse de résistivité lors du refroidissement à l'hélium) dû à un mauvais état des contacts ou de leur structure cristallographique, on observe à nouveau, pour chacun d'eux, une transition supraconductrice, à la faible température de 0,2K fig (14,15).

La pression influe donc défavorablement sur la température de transition supraconductrice.

Les mesures sous champ magnétique perpendiculaire à l'axe de principale conduction indiquent une dépendance linéaire du champ critique en fonction de la température, pour les deux échantillons (fig 16).

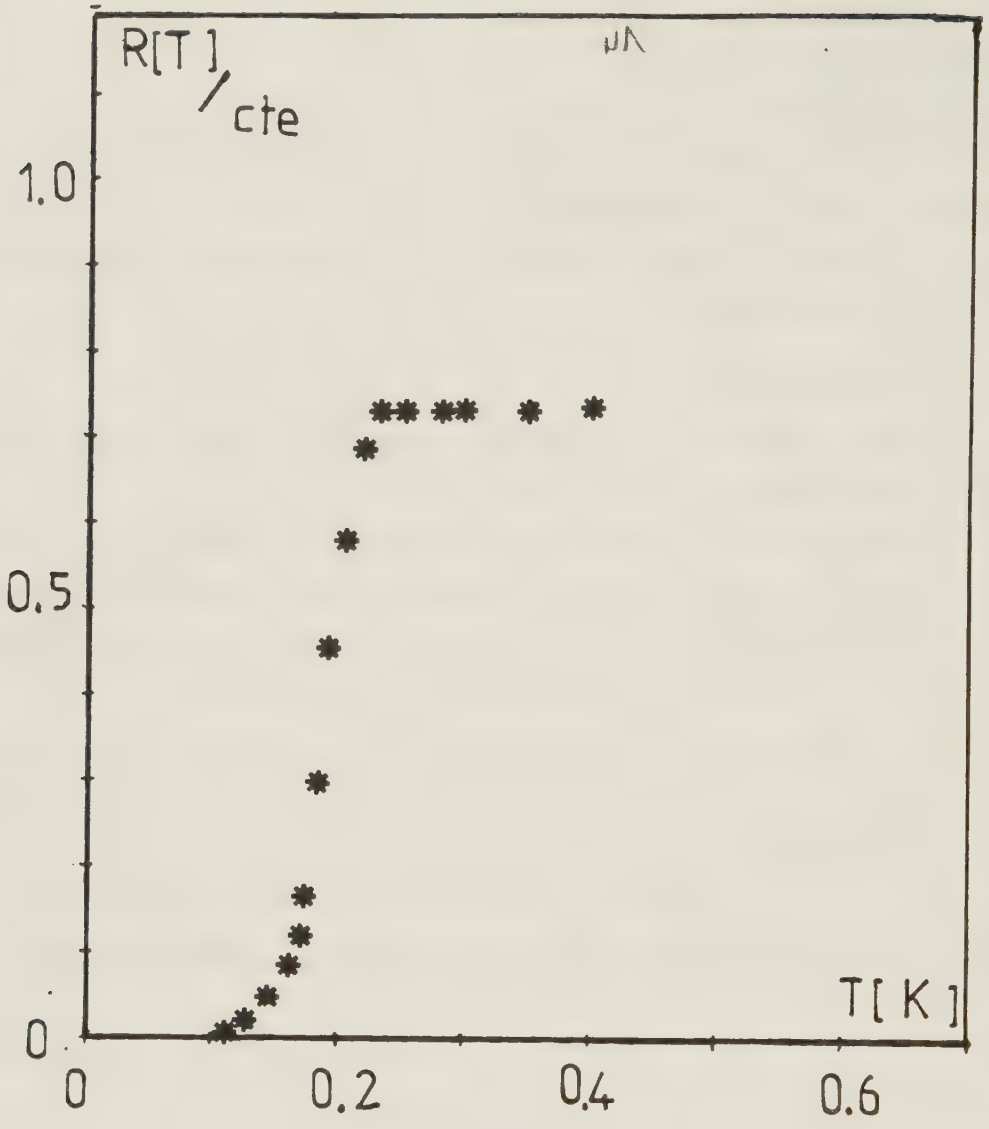


Figure 14: à 24 kb, la phase supraconductrice apparait à une température très basse.

PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE. — *Supraconductibilité dans un conducteur synthétique organique* $(TMTSF)_2 PF_6$. Note (*) de **Denis Jérome, Alain Mazaud, Michel Ribault** et **Klaus Bechgaard,** transmise par Jacques Friedel.

Le phénomène de supraconduction a été observé au moyen des mesures résistives dans le conducteur organique quasi unidimensionnel di-(tétraméthyltètrasélenafulvalène)-hexafluorophosphate, $(TMTSF)_2 PF_6$, sous pression hydrostatique à 12 kbar. La température de transition est 0,9 K. Nous présentons aussi les effets d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe des chaînes.

Superconductivity has been observed by resistive measurements in the quasi-one dimensional organic conductor di-(tetramethyltetraselenafulvalene)-hexafluorophosphate, $(TMTSF)_2 PF_6$ *under a hydrostatic pressure of* 12 *kbar with a transition temperature of* 0.9 K. *The effect of magnetic fields perpendicular to the chain axis is also reported.*

Nous avons découvert l'existence de supraconduction dans le conducteur organique $(TMTSF)_2 PF_6$, (di-$\Delta^{2,2'}$-bi-4.5-diméthyl-1.3-disèlenole-hexafluorophosphate). à la température de 0,9 K sous une pression de 12 kbar.

Des travaux antérieurs [1] ont montré que $(TMTSF)_2 PF_6$ (et d'autres sels de TMTSF) présente aux basses températures des conductivités supérieures à $10^5 (\Omega.cm)^{-1}$; ce sont les valeurs les plus élevées observées jusqu'à présent sous pression atmosphérique dans les solides organiques. Pour $(TMTSF)_2 PF_6$ une transition métal-isolant étroite apparaît à 15 K (T_p). La structure de $(TMTSF)_2 PF_6$ est constituée par des empilements quasi-uniformes de molécules TMTSF, séparées les uns des autres par des couches d'anions PF_6, figure 1.

On note l'existence, à la température ambiante, d'une très légère dimérisation des molécules TMTSF. Cependant, comme on peut en juger d'après la valeur élevée de la conductivité à basse température, cette dimérisation n'a pas sur les propriétés électroniques une influence aussi déterminante que dans les composés isomorphes soufrés $(TMTTF)_2 X$ [2].

Le caractère unidimensionnel lié à la structure cristalline a été confirmé par l'anisotropie des conductions continues et micro-ondes (respectivement supérieures à 300 et 10^4) et par l'existence d'une fréquence de plasma de 10 050 cm^{-1} en lumière polarisée suivant l'axe des chaînes. Dans le cas d'une polarisation transverse, le coefficient de réflexion reste constant et faible à travers tout le domaine de mesure (5 000-16 000 cm^{-1}). Il faut remarquer qu'en ce qui concerne $(TMTSF)_2 PF_6$, le transfert de charge, égal à un demi, est déterminé par la stoechiométrie; ce n'est pas le cas dans les systèmes voisins à deux chaînes (par exemple TTF-TCNQ) où il peut varier sous l'effet de substitutions ou sous l'effet de la pression.

Les monocristaux utilisés dans ce travail ont été obtenus par une technique électrochimique à partir de constituants ultrapurs [3]. La taille typique des cristaux est $4 \times 0,2 \times 0,1$ mm^3. Les contacts électriques, de bonne qualité, sont effectués à la laque d'or. Le courant de mesure de la résistance ($\nu = 79$ ou 88 Hz) demeure habituellement faible ($I < 100$ μA). Nous avons utilisé des méthodes de mesure à quatre contacts.

L'effet important de la pression consiste en un déplacement de la température de transition métal-isolant vers les basses températures, figure 2. Au-dessus de 10 kbar, un état de haute conductivité est stabilisé jusqu'à 1,2 K au moins [$\sigma > 10^5 (\Omega.cm)^{-1}$].

Un comportement semblable a été observé [4] récemment dans le composé à deux chaînes, TMTSF-DMTCNQ, où une pression de 10 kbar supprime de façon soudaine l'état de Peierls à basse température. Toutefois, ce qui est inhabituel dans le comportement de la résistance électrique de $(TMTSF)_2 PF_6$, c'est la dépendance en température observée quasi linéaire entre 4,2 et 1,2 K.

Les mesures de résistance sous pression ont été effectuées au-dessous de 1,2 K au moyen d'une cellule de pression en cuivre-beryllium contenant deux échantillons et refroidie par un réfrigérateur à dilution He^3-He^4. La température est mesurée, selon la gamme, par les résistances thermométriques en platine, germanium [5] ou carbone; ces capteurs sont montés sur la paroi externe de la cellule de pression.

Fig. 1

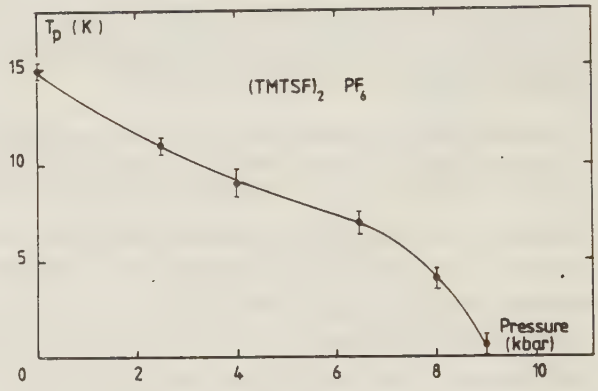


Fig. 2

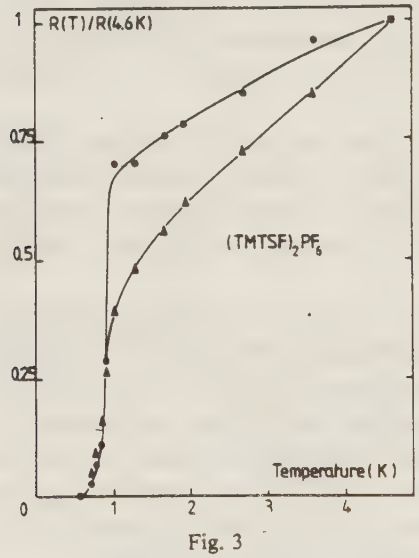


Fig. 3

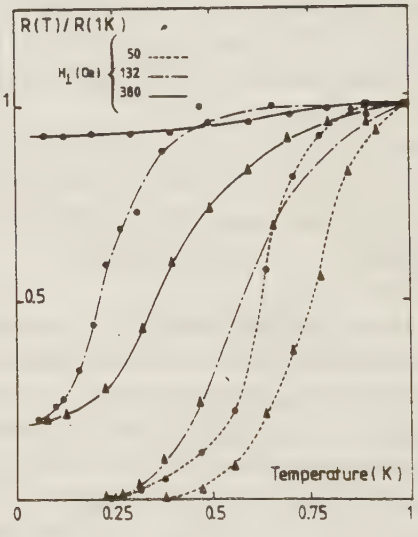


Fig. 4

Fig. 1. — Vue de côté des colonnes de TMTSF.

Fig. 2. — Diagramme de phase $T_P(P)$ indiquant la disparition de la phase isolante sous pression.

Fig. 3. — Dépendance en température de la résistance normalisée à 4,6 K pour deux échantillons sous 12 kbar (I ▲ et II ●).

Fig. 4. — Dépendance en température de la résistance sous champ magnétique transverse pour les deux échantillons (I ▲ et II ●).

Deux échantillons sont étudiés à chaque expérience, à l'aide de deux circuits électriques indépendants; entre 4,2 et 200 K, la dépendance en température de la résistance est quasiment identique pour les deux échantillons bien que leurs résistances à 1,2 K soient notablement différentes (4 et 55 mΩ pour les échantillons I et II à 12 kbar).

Sur la figure 3 nous avons représenté, jusqu'à 40 mK, la dépendance en température de la résistance normalisée à sa valeur à 4,6 K. La figure 3 montre très clairement une transition étroite vers un état supraconducteur pour les deux échantillons. La température critique vaut $T_c = 0{,}9$ K, en prenant comme critère de définition $R(T_c) = R(1,\ 2\ K)/2$. L'existence d'une

température critique identique pour les deux échantillons suggère que le courant de 100 μA employé pour les mesures est effectivement inférieur au courant critique des deux échantillons. Au-dessous de 0,6 K et compte tenu de la limite de sensibilité de l'appareillage, les résistances des deux échantillons sont inférieures à 10^{-7} Ω.

C'est l'influence d'un champ magnétique dirigé perpendiculairement à l'axe des chaînes qui apporte la preuve la plus concluante de l'existence de supraconductibilité au-dessous de 0,9 K (voir *fig.* 4). Le champ magnétique déplace les courbes R(T) vers les basses températures. Toutefois, les comportements sont quantitativement différents pour les deux échantillons.

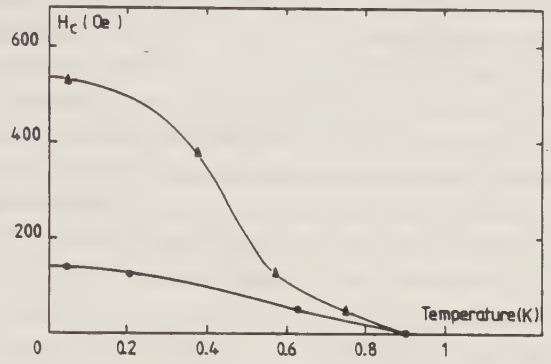


Fig. 5

Fig. 5. — Dépendance en température de $H_{c_2}^{\perp}$ pour les deux échantillons (I ▲ et II ●).

Sur la figure 5 nous avons présenté la dépendance en température du champ critique défini par le point d'inflexion des courbes R(T) de la figure 4. Sur la figure 5, nous remarquons que le comportement du champ critique de l'échantillon II en température est en accord avec celui d'un supraconducteur de type II [6].

Avec un courant de 100 μA, le champ critique $H_{c_2}^{\perp}$ vaut 140 Oe à basse température. Toutefois, avec des courants plus faibles, des valeurs de $H_{c_2}^{\perp}$ plus élevées ont été obtenues (200 et 223 Oe avec respectivement 10 et 1 μA). Les valeurs de $H_{c_2}^{\perp}$ ainsi obtenues sont supérieures au champ critique thermodynamique H_c d'un supraconducteur de type I. Par exemple, pour le zinc où $T_c = 0{,}88$ K [6] H_c vaut 53 Oe. Cette comparaison avec le zinc conduit à une estimation du coefficient $\varkappa_{\perp} = H_{c_2}^{\perp}/\sqrt{2}\,H_c$ de Landau-Ginzbourg; $\varkappa_{\perp} \approx 3$ pour l'échantillon I. On observe un comportement de $H_{c_2}^{\perp}$ en température pour l'échantillon I présentant une concavité vers le haut au-dessous de 0,6 K [7]. Il est possible de relier ce phénomène à la dépendance en température de la longueur de cohérence transverse $\xi_{\perp}$ à basse température [8]. La courbure de $H_{c_2}^{\perp}$ apparaît à $T < T_c$ lorsque $\xi_{\perp} \approx$ la distance interchaîne.

Puisque la présence de défauts cristallins et d'impuretés peut aussi être à l'origine d'une augmentation de $H_{c_2}^{\perp}$, on peut penser que l'échantillon II est le plus pur des deux échantillons examinés. Dans l'échantillon I il est probable que $\xi_{\perp}$ demeure inférieure à la distance interchaîne à $T < T_c$. On peut s'attendre en plus à une anisotropie très marquée de $H_{c_2}^{\perp}$ suivant l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe des chaînes. Cette étude est en cours. En outre, le comportement de $H_{c_2}^{\perp}$ en température [9] indique que la supraconductibilité se situe dans la limite sale, c'est-à-dire $(\xi_{//}\,\xi_{\perp})^{1/2} \gg l$ où l représente le libre parcours moyen électronique à basse température [10].

A côté de l'observation de la supraconductibilité dans $(TMTSF)_2\,PF_6$, la figure 2 présente un autre phénomène intéressant : la dépendance en température de la résistance entre 4,2 K et T_c. La forte dépendance en température ainsi observée est étonnante alors que dans ce

domaine des basses températures la résistance des métaux usuels atteint sa valeur de saturation. Nous pensons que ce phénomène peut être attribué à l'existence de fluctuations supraconductrices importantes aux températures nettement supérieures à T_c [11]. Cette suggestion est corroborée par l'influence sur la résistance d'un fort champ magnétique. Une magnétorésistance très importante est observée jusqu'à 20 K dans un champ de 60 kOe. A pression ambiante, des effets de magnétorésistance aussi importants ont été observés à 20 K [1]. Ces deux résultats nous suggèrent que, déjà sous pression atmosphérique, la condition dans $(TMTSF)_2PF_6$ à basse température ($T > 20$ K) est dominée par des fluctuations supraconductrices.

La température d'ordre supraconducteur tridimensionnel peut être estimée au moyen de la valeur du couplage Josephson interchaîne [12] $t_\perp^2/t_{//}$, où $t_\perp$ et $t_{//}$ sont respectivement les intégrales de transfert transverses et longitudinales. Les mesures optiques [1] conduisent à $t_{//} \approx 2000$ K. A l'aide de la relation $t_\perp^2/t_{//} \sim T_c = 0.9$ K, on en déduit ainsi une valeur $t_\perp \approx 40$ K. La valeur ainsi obtenue pour l'intégrale de transfert interchaîne est en relativement bon accord avec les déterminations effectuées par RMN [13] dans TTF-TCNQ.

En conclusion, nous pensons avoir établi de façon indubitable l'existence de supraconductibilité dans un solide organique. Il apparaît très clairement, désormais, que du point de vue de la théorie, les divergences du type supraconductrice et du type diélectrique (Peierls) doivent toutes les deux être prises en compte dans la physique des conducteurs unidimensionnels [14]. Toutefois, l'explication de la stabilisation de l'état supraconducteur vis-à-vis de l'état Peierls dans $(TMTSF)_2PF_6$ n'apparaît pas encore clairement. Puisque la présente découverte indique aussi l'existence de fortes fluctuations supraconductrices jusqu'à des températures de l'ordre de 30 K, nous estimons qu'un travail de chimie pourrait raisonnablement conduire à la synthèse de conducteurs moléculaires aux valeurs de T_c plus élevées.

Ce travail est le fruit d'une coopération étroite et fructueuse entre le laboratoire de Physique des Solides d'Orsay et l'Institut H. C. Oersted de Copenhague.

Version anglaise proposée au Journal de Physique-Lettres.

(*) Remise le 14 janvier 1980.

[1] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen et N. Thorup, *Solid State Communications*, 1980, sous presse.

[2] P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Torreilles, J. M. Fabre et L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 50, 1979, p. 43.

[3] K. Bechgaard, résultats non publiés.

[4] A. Andrieux, C. Duroure, C. Weyl, K. Bechgaard et J. R. Andersen, *J. Phys. Lett.*, 40, 1979, L-381; A. Andrieux, P. M. Chaikin, C. Duroure, D. Jérome, C. Weyl, K. Bechgaard et J. R. Andersen, *J. Phys.*, 40, 1979, p. 1199.

[5] *Lake Shore Cryotonics*, Inc. G.R.-200 A-30.

[6] *Superconductivity of Metals and Alloys*, P. G. de Gennes et W. A. Benjamin, éd., Inc. New York et Amsterdam, 1966.

[7] R. L. Greene et G. B. Street in *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, H. E. Keller, éd., Plenum Press, New York, 1977.

[8] L. A. Turkevich et R. A. Klemm, *Phys. Rev.*, B 19, 1979, p. 2520.

[9] J. F. Kwak, R. L. Greene et W. W. Fuller, *Phys. Rev.*, B 20, 1979, p. 2658.

[10] On peut obtenir une estimation du libre parcours moyen électronique dans TTF-TCNQ *voir* : D. Jérome, *Proceedings of the N.A.T.O. A.S.I. Summer School in Tomar*, L. Alcacer, éd., Portugal, August 1979 (à paraître).

[11] H. Schmidt, *Zeitschrift für Physik*, 216, 1968, p. 336.

[12] W. A. Little, *Phys. Letters*, 36 A, 1971, p. 17.

[13] G. Soda, D. Jérome, W. Weger, J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, J. M. Fabre et L. Giral, *J. Phys.*, 38, 1977, p. 931.

[14] Yu. A. Bichkov, L. P. Gorkov et I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. J.E.T.P.*, 23, 1966, p. 484.

D. J., A. M. et M. R. : *Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud* 91405 *Orsay;*
K. B. : *H.C. Oersted Institute, Universitetsparken 5, DK-2100, Copenhagen, Denmark.*

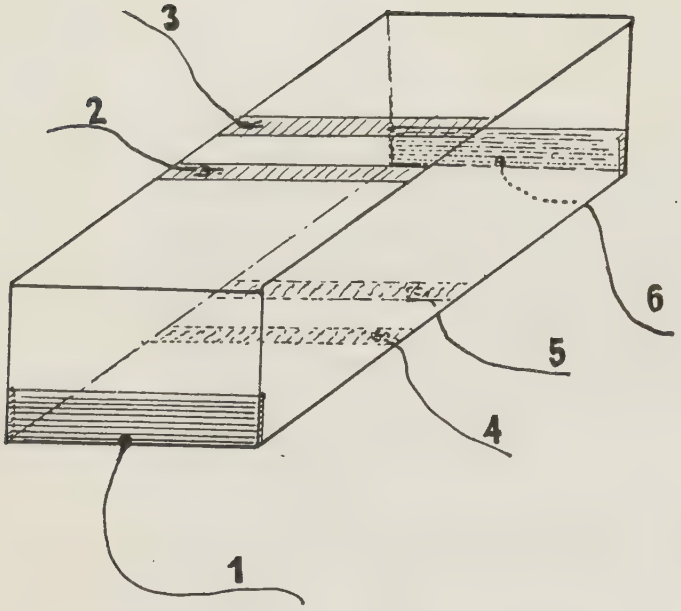


Figure 16:

Mesures longitudinales et transverses sur un même échantillon;

Disposition des contacts.

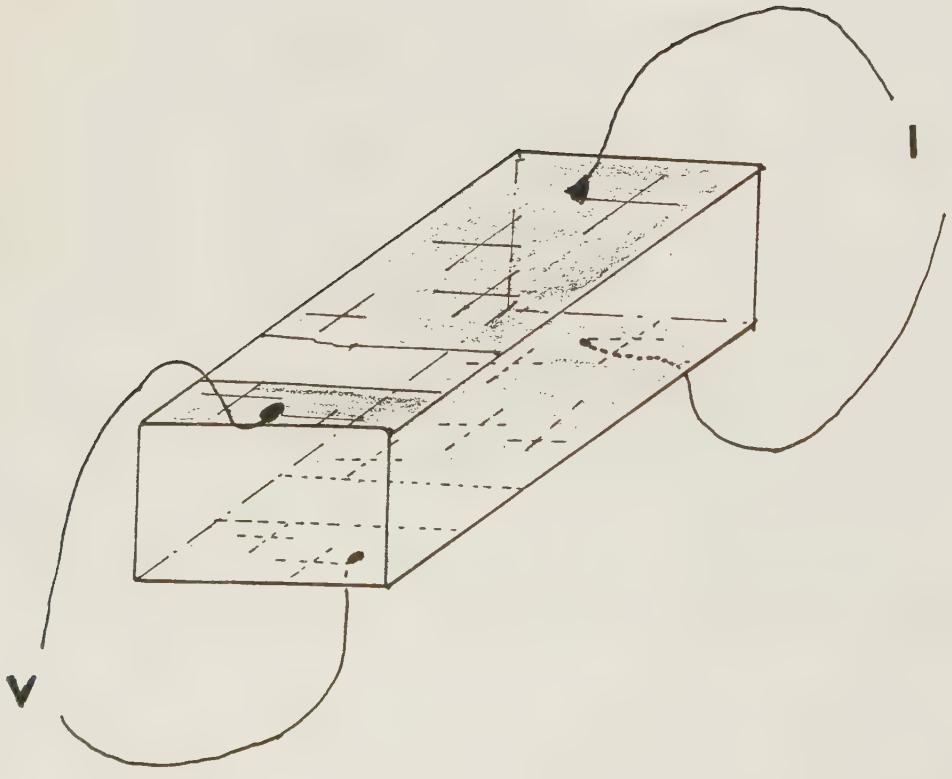


Figure 17:

Mesure de la résistanc
transverse seule:
disposition des contac

I: courant
V: tension

CONDUCTION TRANSVERSE, ANISOTROPIE DE CONDUCTION

L'existence d'états électroniques tridimensionnels aux basses températures et le comportement de conducteur unidimensionnel (à l'ambiante par exemple) posent le problème des régimes intermédiaires, prétransitionnels.

Si des fluctuations de conduction tridimensionnelles apparaissent, l'anisotropie de conductivité diminue.

La pression d'étude vaut ici 12 kb.

- Orientation des cristaux

La nature de leur croissance électrolytique permet leur orientation, vérifiée ensuite par une mesure de résistivité transverse (forte anisotropie de conduction transverse, pas d'erreur possible).

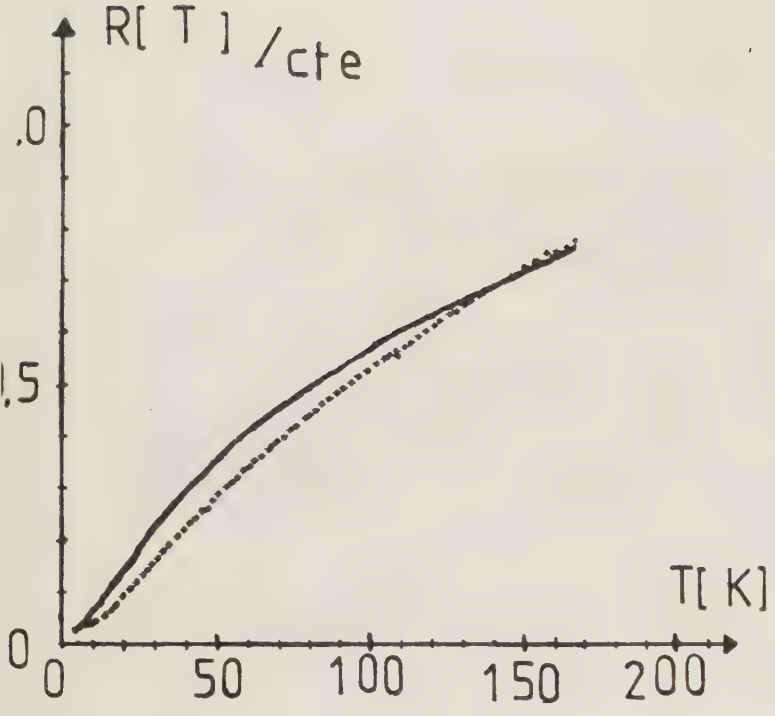
La facilité, en effet, de liaison, selon l'axe métallique qui transmet aisément le potentiel de l'électrode de croissance, explique la forme allongée des bâtonnets.

De même, transversalement, la plus faible épaisseur correspond à l'axe de moindre conductivité.

- Méthodes de mesure

Pour le calcul d'une résistance transverse, on prend tout le volume de l'échantillon, la direction métallique étant équipotentielle.

La technique de Van der Pauw (13)(14) suppose un bon état cristallographique (régularité des lignes de courant) et une anisotropie peu élevée ; celle de Montgomery (15) nécessite de fins contacts au niveau des arêtes ; l'état et la taille de ces dernières n'a pas rendu possible son utilisation.



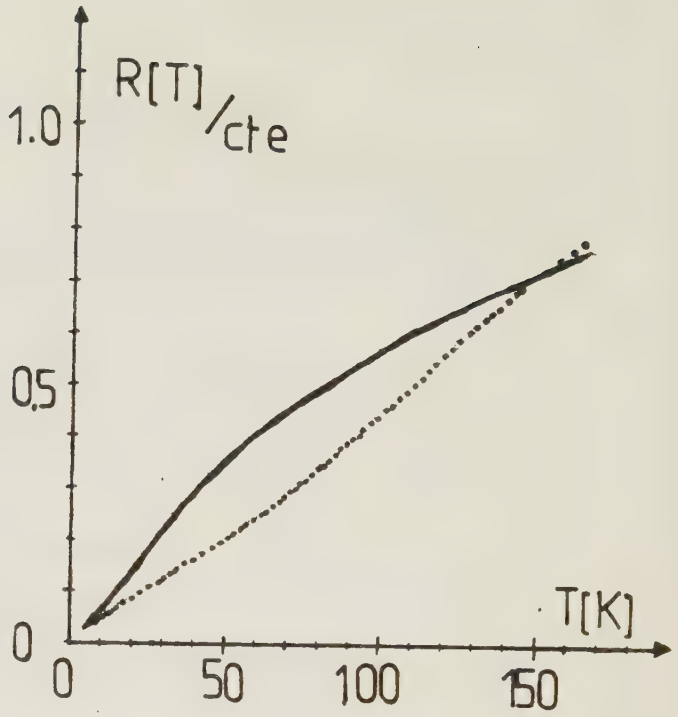


Figure 19: Comparaison des variations relatives des résistivités transverses et longitudinales à 12 kb.

Une courbe obtenue transversalement (trait plein) est comparée à deux comportements longitudinaux.
Normalisation à 150 K.

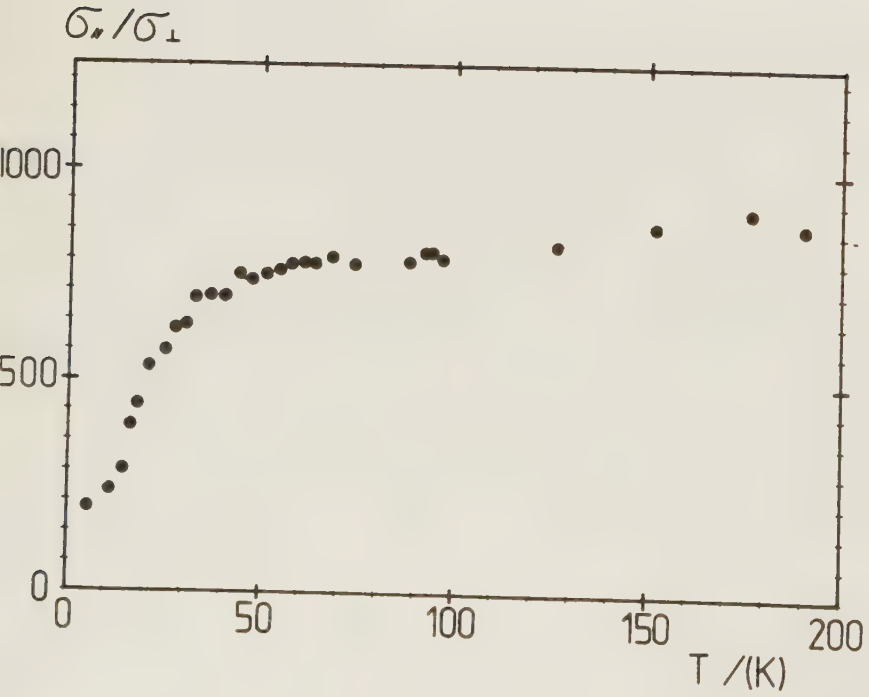


Figure 20 a:

L'anisotropie de conductivité décroit en dessous de 50 K.
Méthode utilisant un seul échantillon.

On ne s'intéresse qu'à la résistivité transverse selon $\vec{b}$, où les molécules planes sont juxtaposées.

α) Mesures simultanées de deux résistivités

La disposition des contacts est fig.16 ; quatre d'entre eux sont placés au centre de l'échantillon, en vis-à-vis deux à deux. Ils doivent être éloignés des extrémités pour que les mesures des résistances transverses ne soient pas trop perturbées par les courts-circuits partiels dûs aux contacts 1 et 6 ; ces derniers ne doivent recouvrir qu'une petite partie des surfaces latérales.

Cette méthode convient aux échantillons très longs et assez épais.

On mesure la résistance longitudinale : le courant passe en 1 et 6 ; la tension est relevée entre 4 et 5.

Lorsqu'on envoie le courant en 2,4 et que l'on recueille la tension entre 3 et 5, on obtient la résistance transverse (on effectue alors le branchement symétrique, le courant étant en 3 et 5).

La mesure transverse est faussée par les contacts de bouts 1 et 6 et la mesure longitudinale incertaine ; mais cette méthode ne nécessite pas de contacts très fins sur les arêtes.

β) Mesure de la résistance transverse seule ; comparaison
Montage fig. 17.

On évalue la résistance transverse que l'on compare aux résultats longitudinaux trouvés sur d'autres échantillons.

- Résultats (p = 12 kb)

La valeur de la résistance transverse à l'ambiante confirme l'ordre de grandeur cité plus haut (voir propriétés physiques).

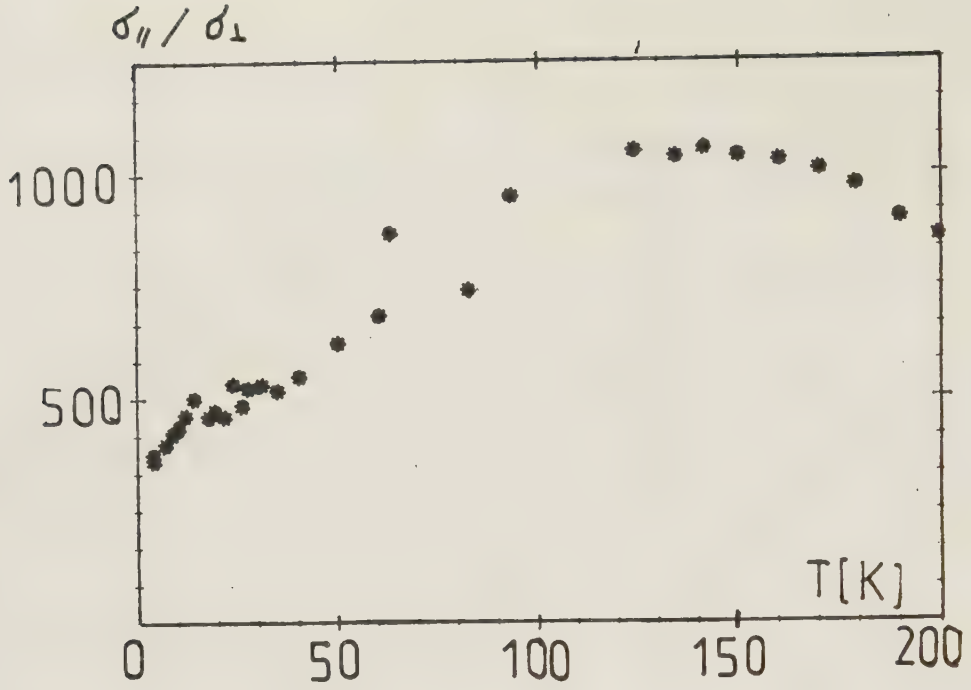
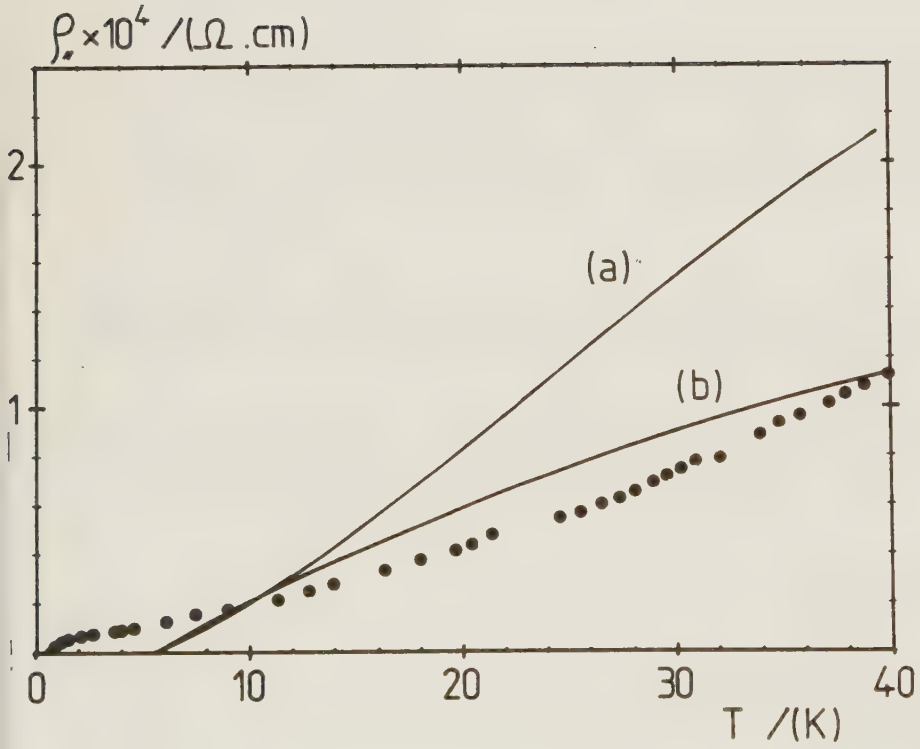


Figure 20b: Anisotropie (Méthode utilisant deux échantillons).



La résistivité longitudinale de $(TMTSeF)_2PF_6$ (O) et les modèles théoriques

(a) sans résistance résiduelle
(b) avec résistance résiduelle

Figure 21: Les modèles théoriques sont assez peu satisfaisants.

L'anisotropie semble chuter en-dessous de 50 K ; toutefois ce résultat demande confirmation (pénurie d'échantillons). (fig.20).

Pour la comparaison, nous avons selectionné deux comportements typiques à 12 kb de la résistivité longitudinale.(fig.19).

- Modélisations des fluctuations

H.J. Schultz a comparé les courbes expérimentales obtenues aux prédictions d'un modèle théorique calculant la paraconductivité de fluctuations supraconductrices prétransitionnelles à l'aide d'une méthode de Landau-Ginzburg dépendante du temps (voir remarques théoriques sur le gaz électronique pour discussion et références).

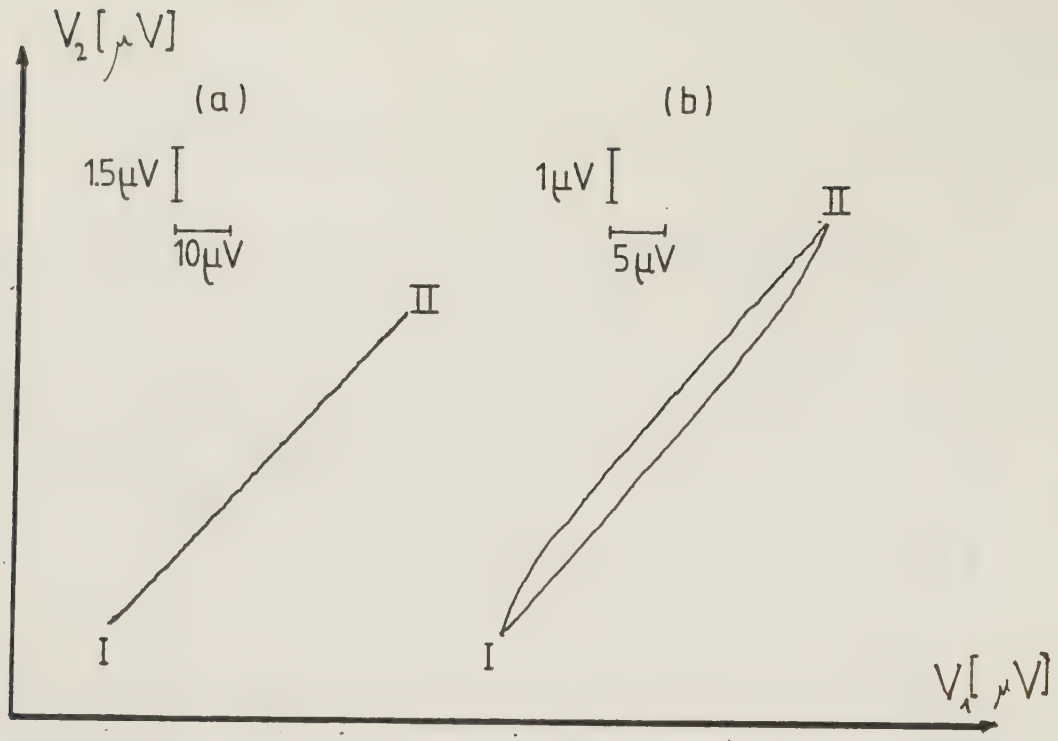


Figure 22: tracé d'un cycle: tension thermoélectrique en fonction de celle du thermocouple différentiel qui mesure le gradient de température.

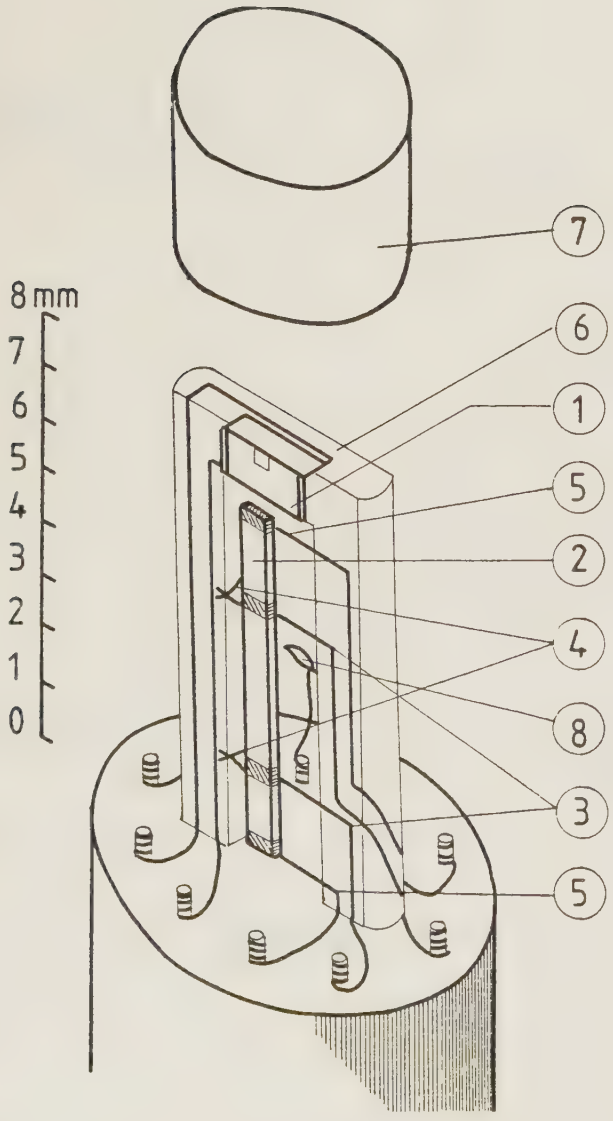


Figure 23: Montage spécifique au pouvoir thermoélectrique.

MESURES DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique mesure le couplage entre les conductions électriques et thermiques, qui produit par ailleurs les effets Thomson, Peltier, Seebeck (thermocouples).

Généralités

α) Principe et définition (17,18,20)

Soumis à un gradient de température, un corps est traversé en régime permanent par un flux d'énergie thermique, qui traduit sa relaxation continue vers l'équilibre thermodynamique. Ce déséquilibre thermique s'accompagne d'un déséquilibre électrique: il emporte en effet les particules chargées, porteuses d'énergie thermique, de la région chaude vers la zône plus froide. Si les phonons ne sont que des quasi particules en nombre variable (excitations vibratoires) les particules chargées sont matérielles et ne quittent pas l'échantillon. Le flux d'origine thermique de ces porteurs de charges est compensé en régime permanent par une tension électrique.

Cet effet croisé entre flux thermique et électrique relève des relations thermodynamiques d'Onsager.
Pour un échantillon allongé, le pouvoir thermoélectrique S_{AB} vaut: (A et B étant les extrêmités de l'échantillon).

$$S_{AB} = \frac{V_A - V_B}{\Delta T}$$; on le mesure en général en $\mu V K^{-1}$

β) Mesures:

Pour mesurer la différence de potentiel thermoélectrique, on connecte des appareils détecteurs qui sont placés dans une région isotherme (atmosphère ambiante); toute mesure n'est alors que comparative, les fils de jonction étant soumis au même gradient de température que les échantillons.
Seuls des fils supraconducteurs ont une contribution nulle.
L'analyse théorique est délicate, surtout aux basses températures (impuretés...); si l'on adopte un modèle diffusif, les principaux paramètres sont la largeur de bande et le temps de collision $\tau(E)$ qui dépend de l'énergie: en général les particules les moins énergétiques sont les plus diffusées, cela favorise un fort pouvoir thermoélectrique. La situation inverse explique le signe trouvé pour les métaux.

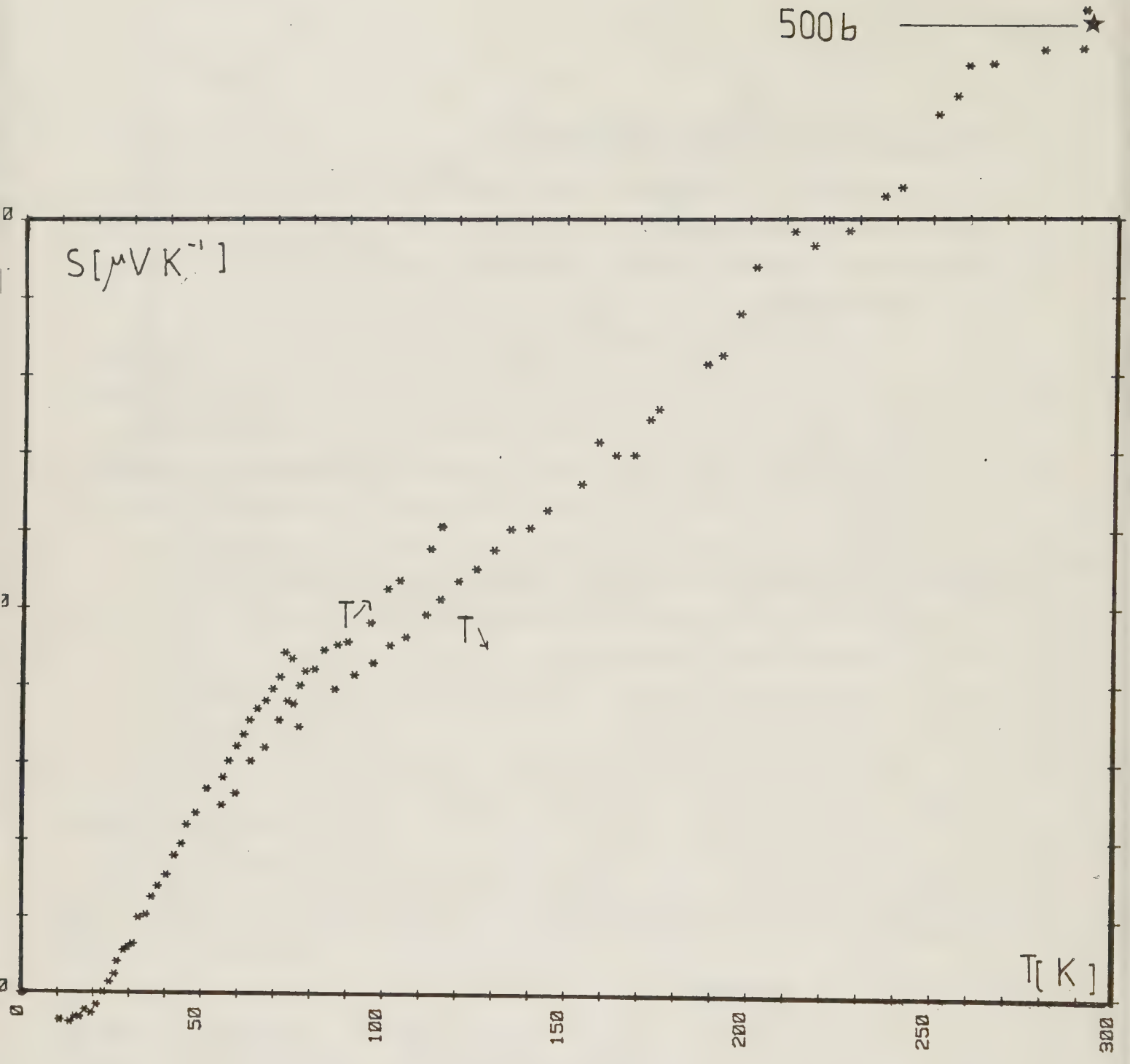


Figure 24: Pouvoir thermoélectrique de $(TMTSeF)_2PF_6$ à 12 kb et pointé à 500 bars.
D'après Maki on peut déduire une température de transition de champ moyen de 11 K.

γ) Ordres de grandeurs du pouvoir thermoélectrique:

Métaux (T ambiante) valeur positive, quelques μVK^{-1}

Semiconducteurs quelques mVK^{-1}

Pour des porteurs indépendants, les modèles utilisant l'équation de Boltzmann prévoient une dépendance linéaire qui s'extrapole à zéro à température nulle.

Techniques opératoires (19)

α) Méthode de mesure

Lorsque la température est stabilisée, on crée par chauffage local un léger gradient de température, mesuré par un thermocouple différentiel, très sensible.

Sur une table traçante, on pointe alors la différence de potentiel thermoélectrique en fonction de la tension du thermocouple différentiel; on obtient un cycle (voir fig.22) composé d'une branche d'établissement du déséquilibre, le retour s'obtenant lorsqu'on coupe le chauffage local. Un cycle refermé indique une bonne stabilité de la température d'expérience.

La pente de la droite joignant les extrêmités du cycle fournit le pouvoir thermoélectrique, après conversion des valeurs délivrées par le thermocouple différentiel.

On répète l'opération pour chaque pointé désiré.

β) Relevés effectués (fig.24,25)

Dépendance en température, jusqu'à 4,2 K, sous 12 Kbars.

Pointé à l'ambiante (500 bars)

Comparaison avec les mesures réalisées sous pression atmosphérique (1)

Remarque:

Ces mesures de potentiel sont peu sensibles aux imperfections cristallographiques, par comparaison aux relevés quantitatifs des courants (Résistivité). C'est un gros avantage.

γ) Description de l'appareillage (fig.23)

Une petite résistance (1), peu sensible à la pression crée le gradient de température, par l'intermédiaire de l'isopentane, entre les extrêmités (2) de l'échantillon.

Le potentiel thermoélectrique est mesuré par deux électrodes reliées à de fins fils d'or (17,5 μm de diamètre) (3).

Deux fils supplémentaires (5) permettent une mesure de résistivité longitudinale.

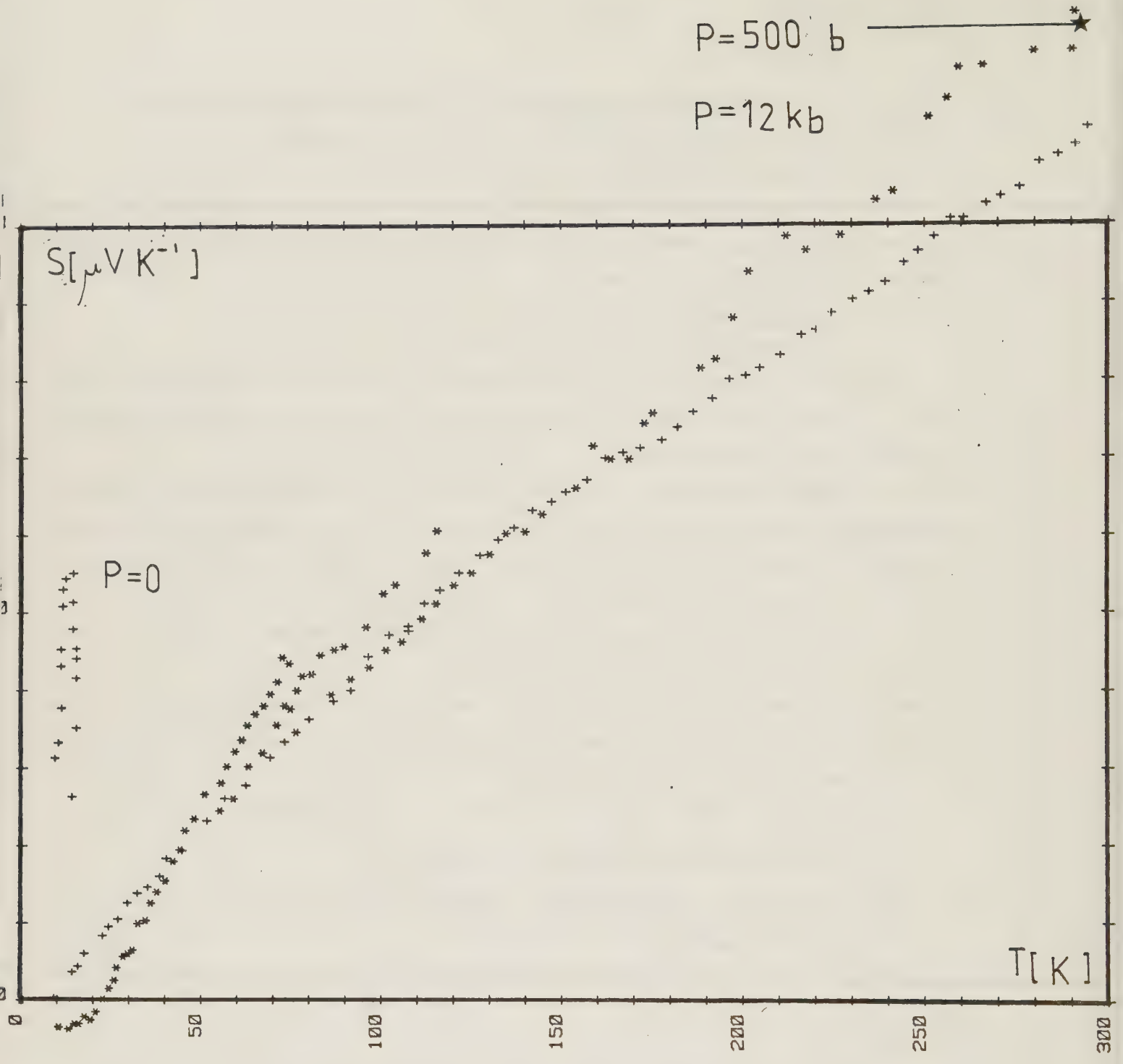


Figure 25: + pouvoir thermoélectrique à pression nulle.
× " " à 12 kbar.

Le thermocouple différentiel (4) Chromel-Constantan évalue le gradient de température.

L'ensemble est fixé sur une potence (6), réalisée en PVC elle sert de support; un chapeau (7) en téflon protège le tout.

Le thermocouple cuivre constantan (8) indique la température du milieu. Ce dispositif occupe environ 0,6 cm^3.

Résultats et Commentaires

Le signe du pouvoir thermoélectrique traduit une conduction par trou.(bande remplie aux 3/4).

La linéarité de la courbe, qui s'extrapole à zéro pour une température nulle concorde avec une conduction de particules indépendantes, l'ordre de grandeur trouvé est celui d'une distribution unidimensionnelle, pour une bande d'1 électron volt environ.

La formule $S = \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi^2 \frac{k_B^2}{e} \frac{T}{w}$ 1,18

k_B constante de Boltzmann
w largeur de bande
e charge électronique

décrit convenablement la partie linéaire de la courbe: elle découle de l'équation de Boltzmann appliquée à des particules possédant une charge électronique, et intégrée sur l'espace unidimensionnel des impulsions: cette équation donne les courants associés aux déséquilibres thermodynamiques.
L'intégration d'une telle équation sur un espace tridimensionnel réciproque donne toujours pour une largeur de bande égale à 1eV une valeur égale environ à 2 μVK^{-1}, typiquement métallique.
L'ordre de grandeur trouvé traduit donc bien le caractère unidimensionnel de la distribution électronique.

- Remarque :

Cette formule simple ignore la dépendance énergétique du temps de collision $\tau(E)$. On a supposé la masse électronique égale à celle de l'électron libre dans les calculs évoqués ci-dessus.

- Discussion:

Le rôle de la pression n'est pas clair: les courbes à 12kb ne diffèrent pas de celles obtenues à pression nulle: voir fig 25. On ne peut expliquer alors l'accroissement de la conductivité avec la pression par un simple élargissement de bande; peut-être le temps de collision en est-il responsable. Mais la formule adoptée peut négliger des contributions importantes (phonons...)

- Aux basses températures:

A pression nulle, la transition isolante apparait nettement, en dessous de 10 K les impuretés jouent un rôle prépondérant; on note une légère concavité de la partie métallique à partir de 22 K.

- A 12 Kbars:

Une anomalie inexpliquée intervient vers 70 K, aussi bien aux températures décroissantes que lors du réchauffement (fig 24)

La courbe coupe l'axe des abcisses à 24 K, le pouvoir thermoelectrique devient négatif aux températures inférieures.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique ne permettent pas d'affirmer que l'augmentation de la conductivité avec la pression provient d'un simple élargissement de bandes.
Aux plus basses températures en phase métallique, on ne peut tirer de conclusions précises quant à la nature des fluctuations supposées existantes.

Conclusions de l'étude de $(TMTSeF)_2-PF_6$:

Au-dessus de 50 K, il est raisonnable de supposer que les électrons se déplacent individuellement le long des chaines parallèles, à l'intérieur de bandes larges d'un électron volt environ (pouvoir thermoélectrique, réflectivité optique).
Aux plus basses températures, la pression décide de l'état fondamental adopté (ordre de spin ou supraconductivité); la non saturation de la résistivité laisse prévoir des régimes collectifs et fluctuatifs de conduction. L'augmentation de la résistivité à température ambiante, lors de la mise en pression ne peut s'expliquer par un simple élargissement de bande (modification du temps de collision électronique?). D'une façon générale, l'influence de la pression sur les propriétés électroniques des composés $(TMTSeF)_2-X$ reste à comprendre, en particulier le basculement vers une phase supraconductrice au delà de 12 Kb ($T<1K$), et également la raison de la diminution de la température de transition aux plus fortes pressions (24 Kb). Si cette supraconductivité est associée au sélénium, on peut penser à un élargissement de bandes étroites qui joueraient alors un rôle déterminant aux basses températures, malgré une contribution négligeable à la conductivité longitudinale des températures moyennes et élevées.

L'unidimensionnalité du comportement électronique semble prépondérante au dessus de 50 K (ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique), mais elle est incertaine aux températures inférieures: les fluctuations supposées sont-elles tridimensionnelles, même relativement loin de la transition d'ordre macroscopique, ou bien sont-elles associées au caractère bidimensionnel de la disposition des atomes métalliques de Sélénium?. Les mesures d'anisotropie laissent seulement penser qu'elles ne possèdent pas une nature essentiellement unidimensionnelle.

Les études de $(TMTSeF)_2-NO_3$ et $(TMTTF)_2-PF_6$ ont mis en évidence une grande sensibilité de comportement à la nature des groupements minéraux d'une part et à celle de la structure exacte de la molécule empilée d'autre part.

Bibliographie

1) K.Bechgaard, C.S.Jacobsen, K.Mortensen, H.J.Pedersen, N.Thorup SSC Vol 33 p 1119.
2) C.S.Jacobsen, D.B.Tanner, K.Bechgaard, à paraitre dans Phys.Rev. Lettres.
3) voir le pouvoir thermoélectrique.
4) A.Andrieux, K.Bechgaard, C.Duroure, D.Jérome, CR Acad.Paris t 288 (79).
5) A.Andrieux, D.Jérome, K.Bechgaard, J.Physique Lettres 42 1981 L 87 L 90.
6) J.P.Pouget, International Conference on low dimensional synthetual metals Denmark, August 80.
7) A.Andrieux, P.P.Chaikin, C.Duroure, D.Jérome, C.Weyl, K.Bechgaard, K.Andersen, Journal de Physique, tome 40, Dec.79.
8) Ci-joint (compte rendu à l'Académie)
9) D.Jérome: Proc.15th Int.Conf.Physics of semiconductors Kyoto 1980 J.Physics Soc. Japan 49 (1980) Suppl.A p 845.
10) M.Ribault, G.Benedek, D.Jérome, K.Bechgaard, J.Physique Lettres 41 (1980) L 397.
11) D.Mailly, rapport de stage (1980)
12) H.J.Schulz, D.Jérome, M.Ribault, A.Mazaud, K.Bechgaard, Journal de Physique Lettres L 51, Janv.81.
13) Hornstra et L.J.Van der Paw, Philips Research reports juin 59.
14) L.J.Van der Paw, Philips research reports fev.58.
15) H.C.Montgommery, Journal of applied physics Vol 42 n° 7 (1971).
16) H.J.Schulz, D.Jérome, A.Mazaud, M.Ribault, soumis au Journal de Physique.
17) Thermoelectricity: introduction to principles DKC Mc.Donald, John Wiley London.
18) Thermoelectricity in metals and alloys Barnard, Taylor-Francis.
19) P.M.Chaikin, C.Weyl, G.Malfait, D.Jérome: soumis à Rev.Scient. Instr.
20) P.Chaikin, the physics and chemistry of Low dim.Solids D.Reidel C 56.
21) M.Ribault, J.P.Pouget, D.Jérome, K.Bechgaard, J.Physique Lettres L 607 15 Déc.80.

$(TMTSeF)_2\text{-}NO_3$

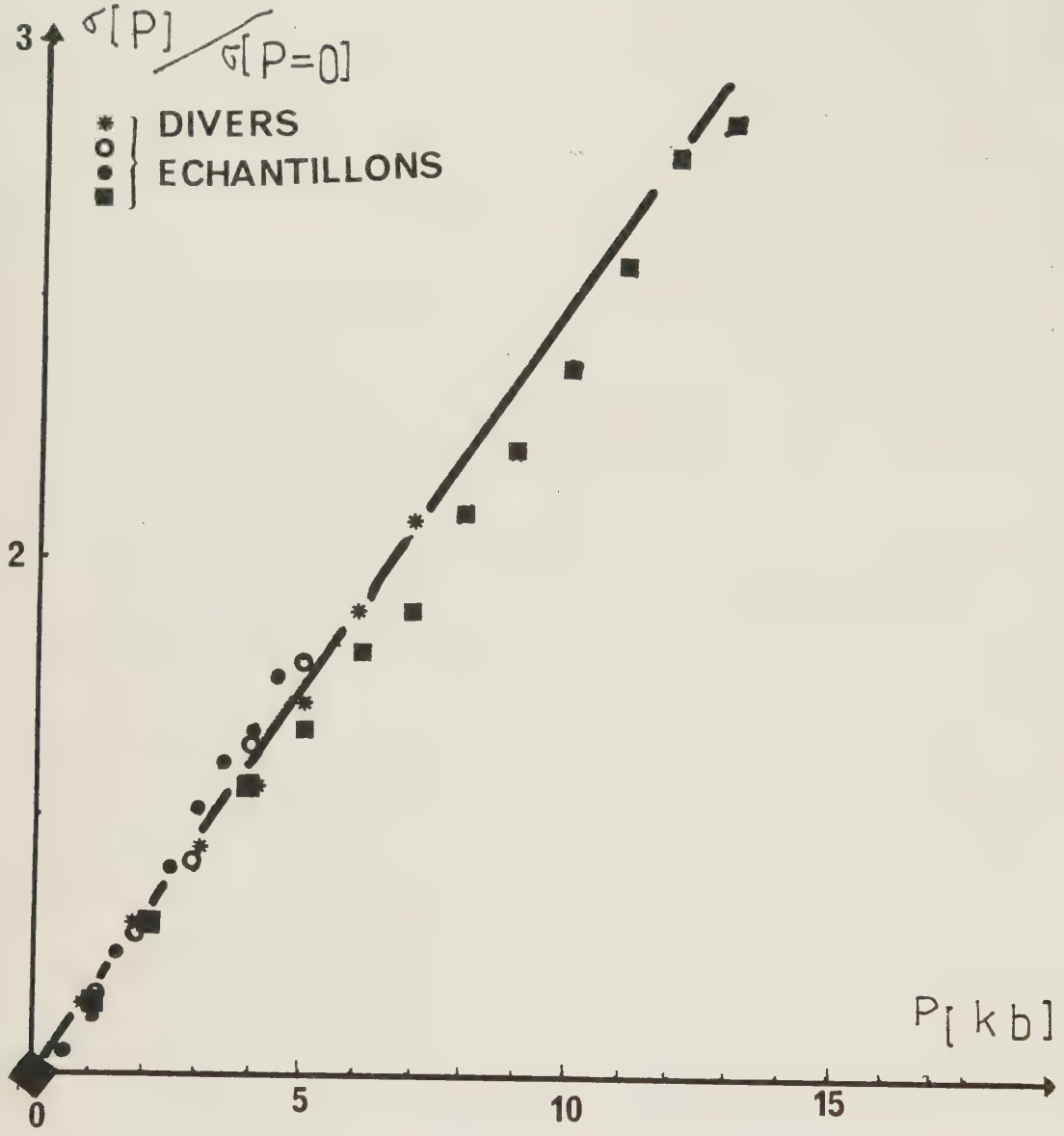


Figure 1:

A température ambiant la pression augmente la conductivité.

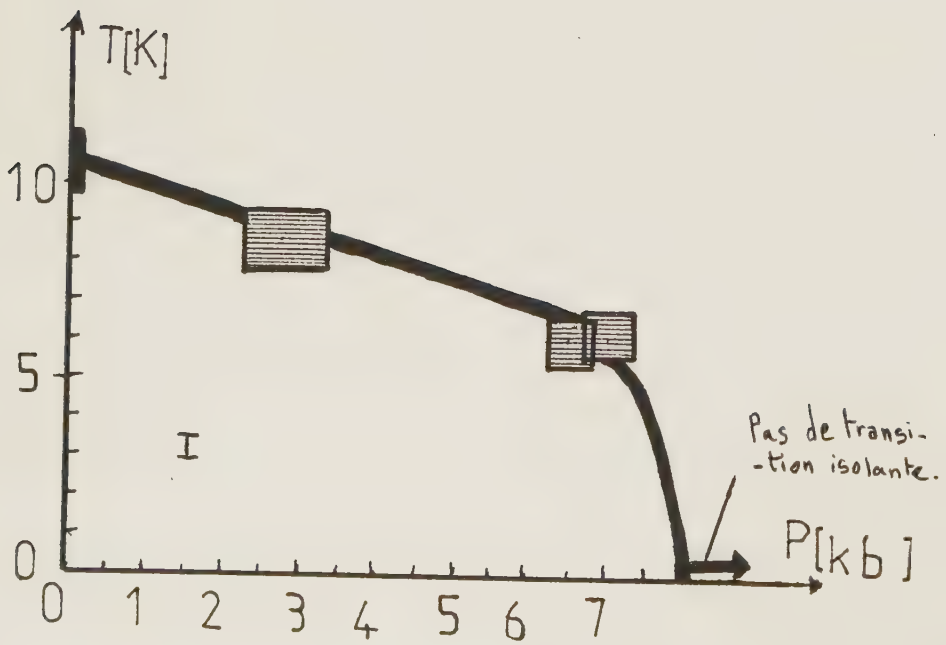


Figure 2:

La pression élimine la phase isolante (I)

$(TMTSeF)_2$- NO_3

La structure générale de ce composé est celle de $(TMTSeF)_2$-PF_6; grossièrement les groupements minéraux PF_6 sont remplacés par des nitrates NO_3.

Les mesures concernent la résistivité longitudinale.

POINTS COMMUNS AVEC $(TMTSeF)_2$-PF_6:

A l'ambiante, la conductivité longitudinale vaut environ 600 $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Au dessus de 50 K, les mesures de réflectivité et de pouvoir thermoélectrique (1) à pression nulle laissent supposer une structure électronique fortement unidimensionnelle.

La pression provoque (fig.1) une augmentation de conductivité (15% par kilobar à la température ambiante; à ce propos, les composés vitrés ont montré une résistance mécanique meilleure que celle des échantillons hexafluorés.

Aux plus basses températures (figures 2,3), une pression supérieure à 8 Kb supprime une phase isolante; tout comme pour $(TMTSeF)_2$-PF_6 la résistance mesurée aux très basses températures ($T<4,2K$) continue alors à décroître, sans saturation, jusqu'à 1,3K.

L'ordre de grandeur de la conductivité aux basses températures diffère de celui trouvé pour $(TMTSeF)_2$-PF_6; ceci est dû à l'anomalie constatée aux températures moyennes.

L'ANOMALIE DE CONDUCTIVITE

A partir de 50 K, on enregistre, quelque soit la pression d'étude, une remontée nette de la résistance: culminant vers 35 K, elle redescend régulièrement à nouveau aux plus basses températures (figure 4); la linéarité par rapport au courant excitateur est parfaitement vérifiée (fig.5).

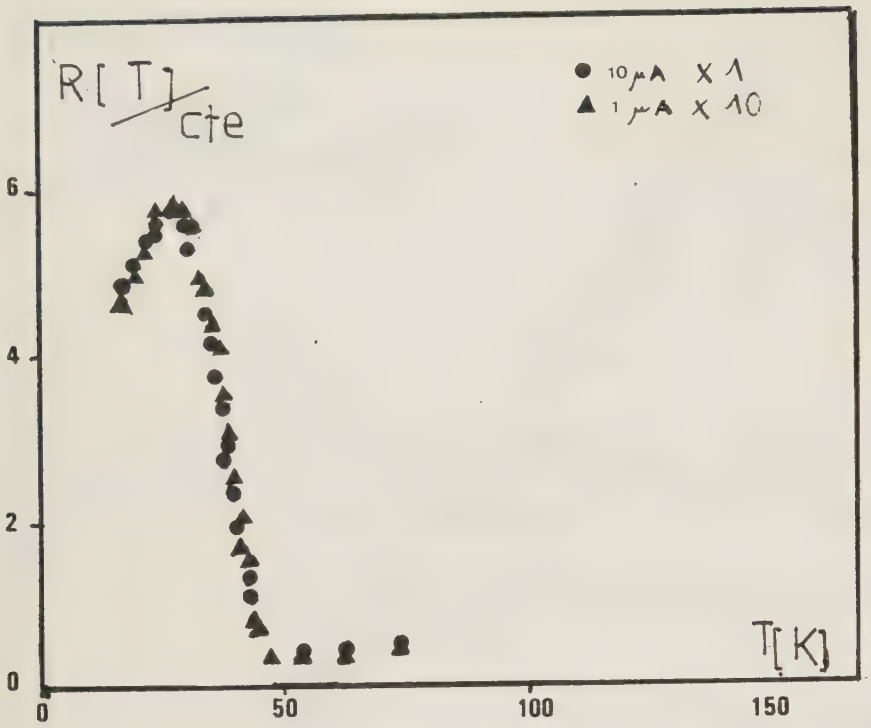


Figure 3: La linéarité en courant est parfaitement vérifiée
p = 8 kb

Figures 4

Refroidissements sous pression de la phase isolante

Anomalie de conductivité et disparition.

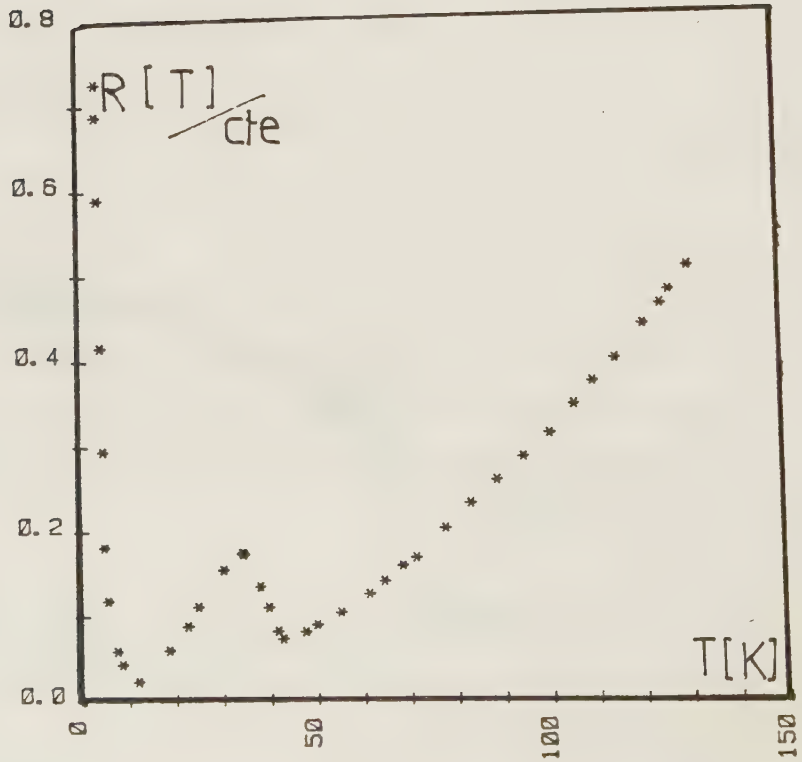


Figure 4a:
p = 6,5 kb

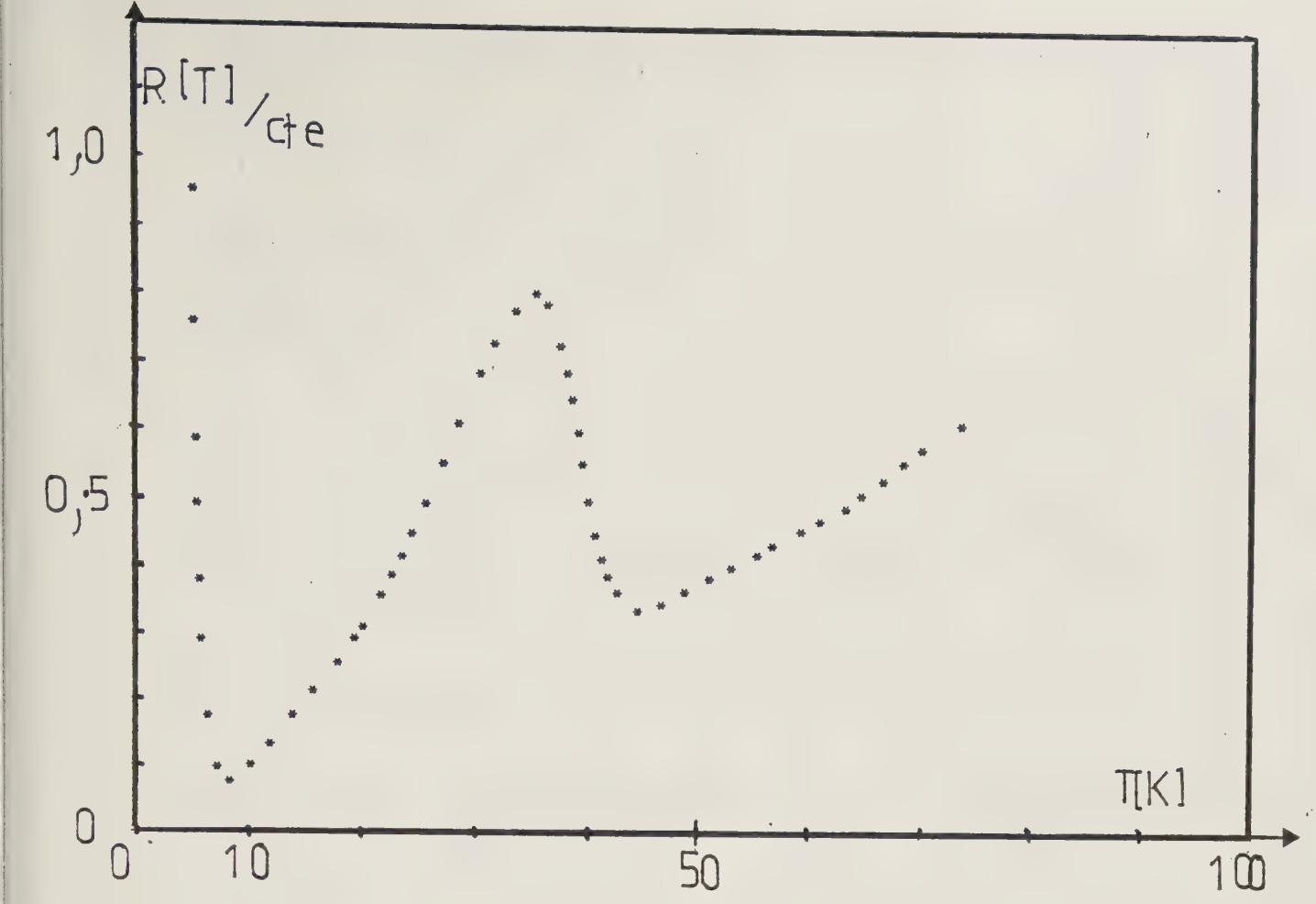
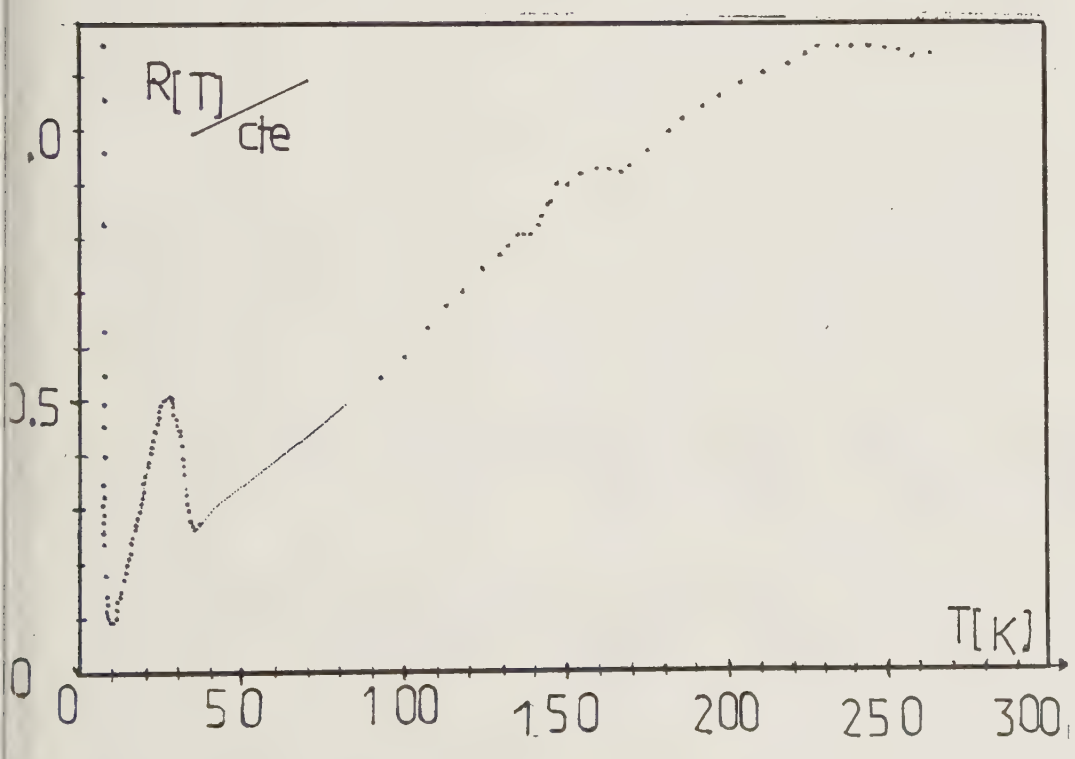


Figure 4b: Agrandissement de la courbe précédente.



4c:

p = 7kb

Noter la solidification de l'isopentane.

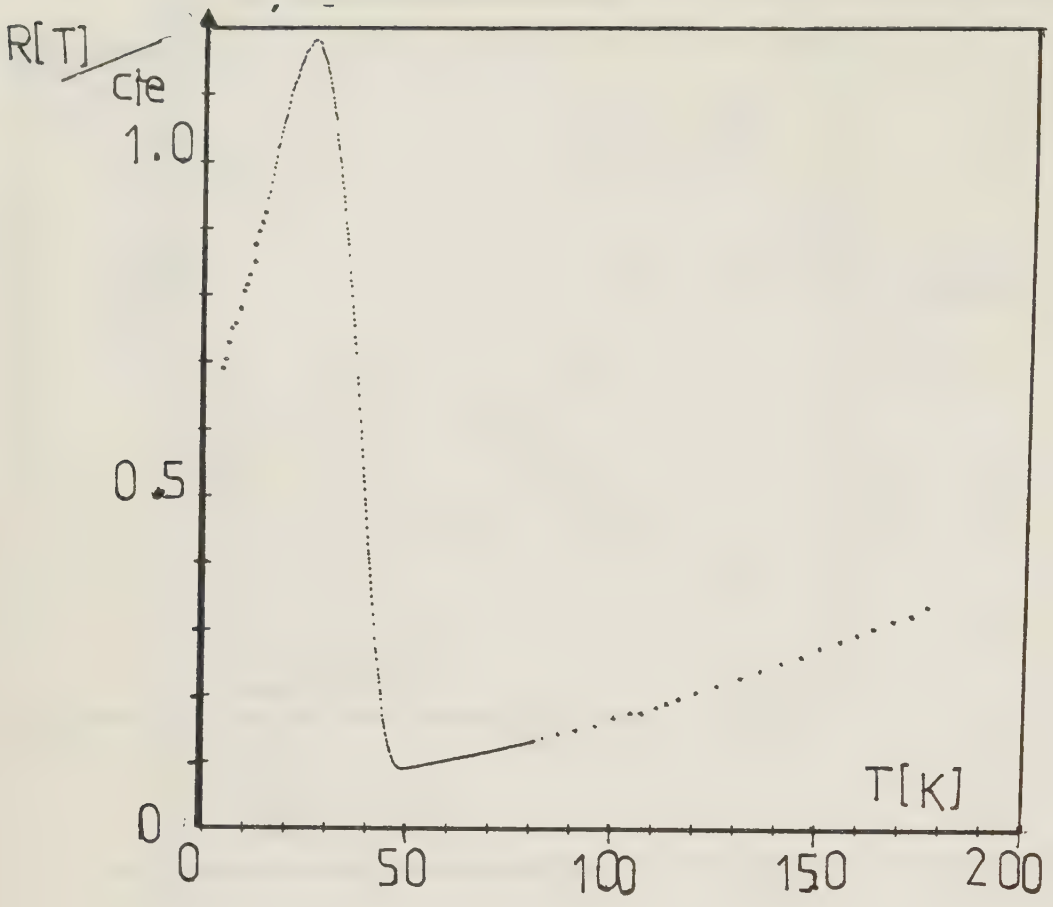


Figure 4 d:

p = 9 kb
L'anomalie est très marquée.

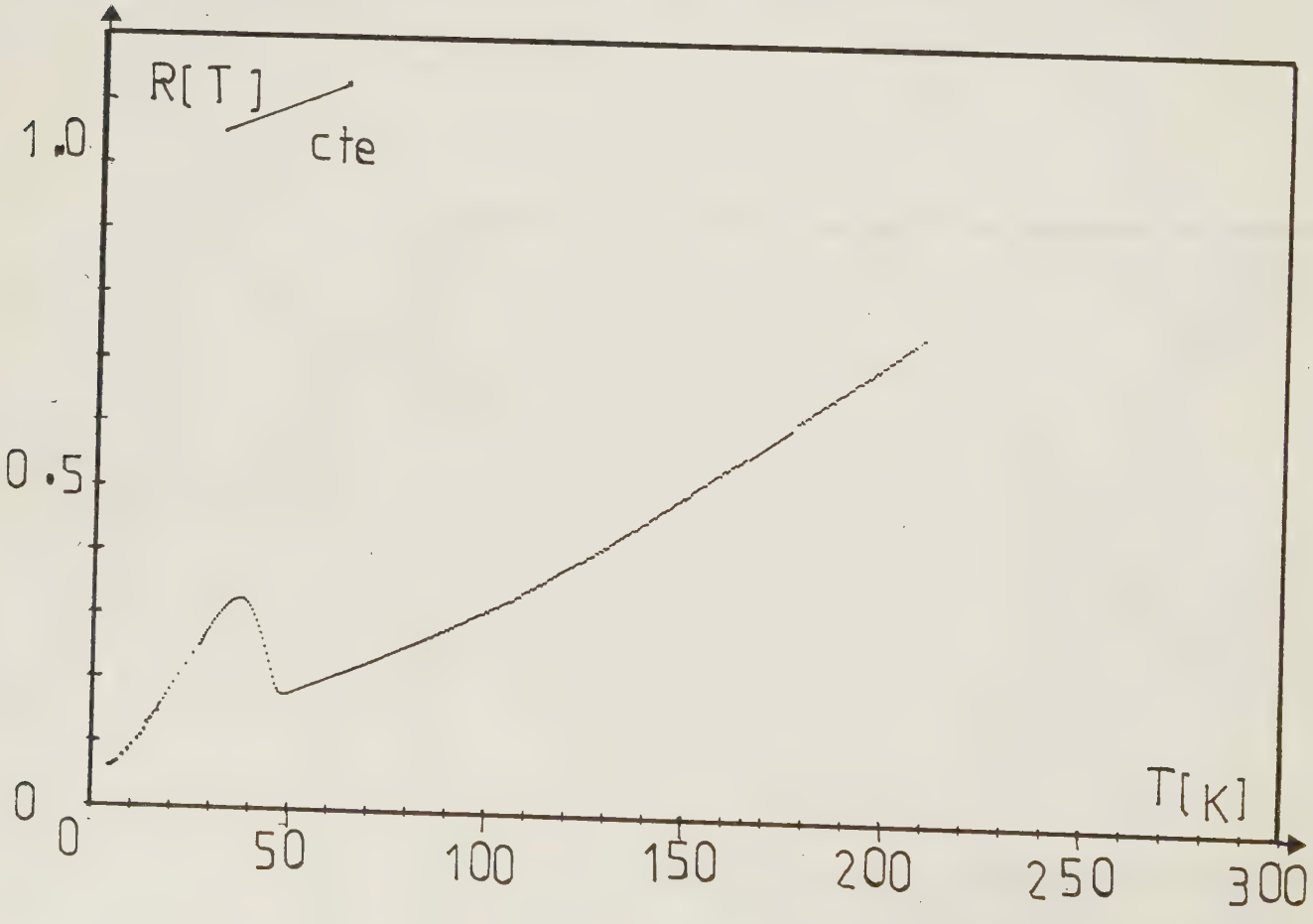


Figure 4 e : p = 12 kb

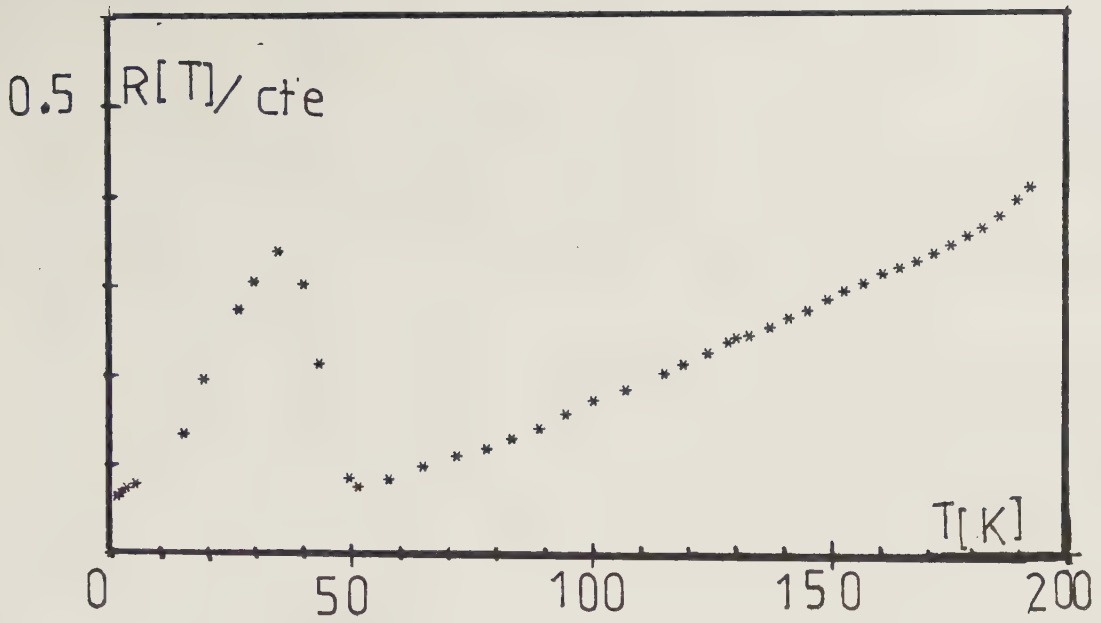


Figure 4 f: p = 13 kb

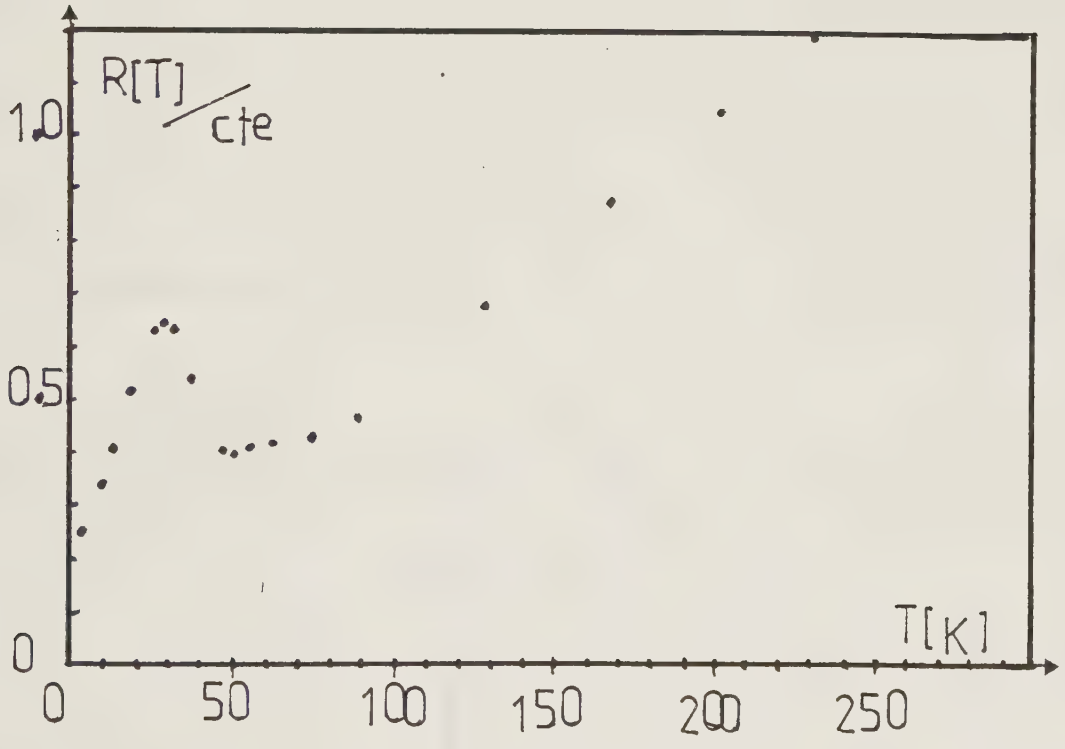


Figure 4 g: p = 22 kb

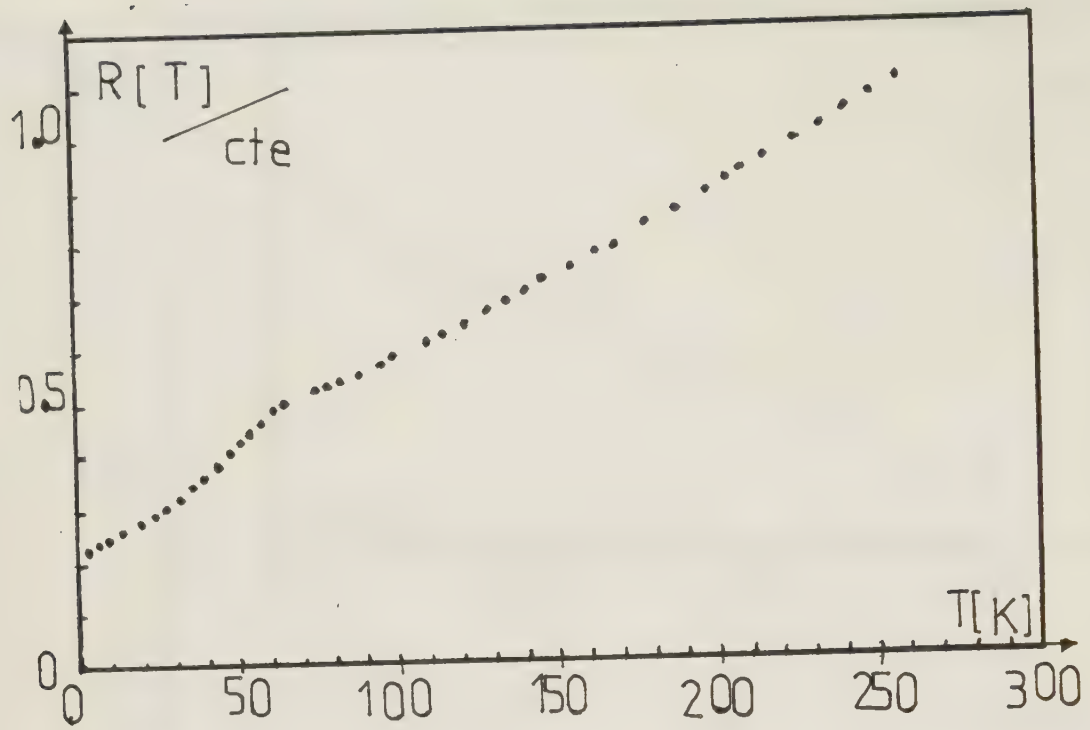


Figure 4 h: p = 24 kb: Faible anomalie fortement décalée.

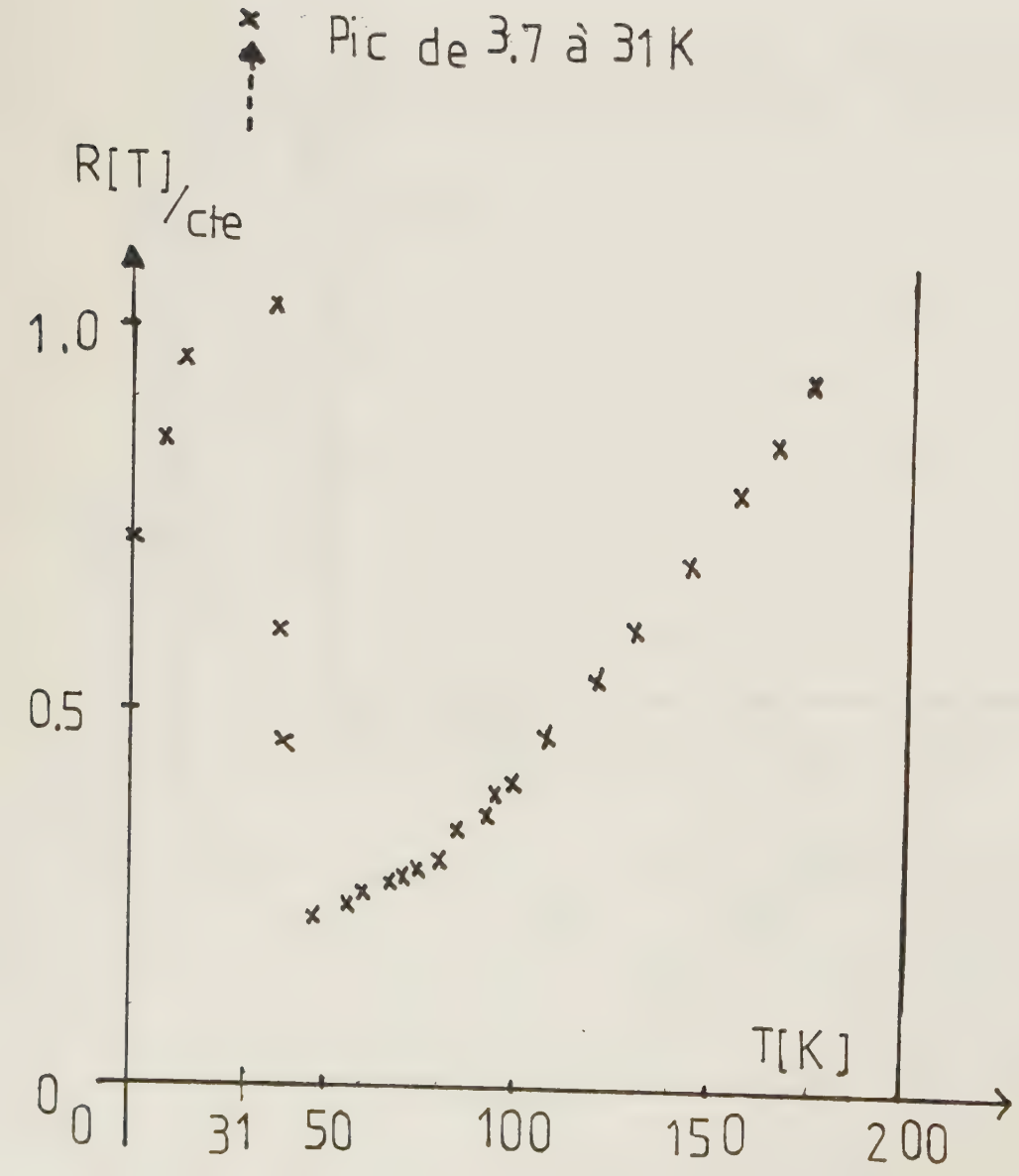


Figure 5:

p = 8 kb

refroidissement au réfrigérateur à dilution: pas de nouvelle transition.

L'existence d'une telle anomalie limite le gain de conductivité à l'hélium, en phase métallique: on note seulement un facteur 15 (par rapport à l'ambiante) rappelons pour comparaison que $(TMTSeF)_2-PF_6$ est 100 fois moins résistant à 4,2 kelvins qu'à 300 Kelvins (P>10 Kb).

L'importance du pic semble dépendre de la pression et de la qualité des échantillons son amplitude est maximale vers 8 Kb; à 24 Kb un spécimen de mauvaise qualité (170 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à l'ambiante) a présenté une faible anomalie, fortement décalée vers les hautes températures (fig.2).

Un refroidissement poussé (à 12 Kb) au réfrigérateur à dilution n'a révélé aucune transition supplémentaire (pas de supraconductivité) (fig.6).

CONCLUSIONS ET REMARQUES:

La position du maximum et l'étalement en température de l'anomalie dépendent de la qualité des échantillons: la dispersion des résultats excède la limite des incertitudes de mesure, mais on ne peut établir de lois de variations avec la pression.

Des travaux récents(2) ont permis d'associer cette anomalie à un ordre orientationnel des groupements nitrates (clichés rayons X); un gap spécifique à la direction longitudinale peut alors apparaitre, cependant qu'une faible conduction transverse de bandes étroites permet à la résistance de décroitre à nouveau en dessous de 35 K. Globalement, cet ordre des nitrates provoquerait une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi, sans toutefois ouvrir un véritable gap.

La transition isolante des basses températures (P<8Kb) n'est pas précédée des effets précurseurs caractéristiques des ondes de densité de charges; on peut supposer qu'il s'agit d'un ordre de spin analogue à celui de $(TMTSeF)_2-PF_6$.

Si l'hypothèse du gap partiel est correcte, les courbes de résistivité transverse ne doivent présenter qu'une faible anomalie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ref 1 p 38.

$(TMTTF)_2 - PF_6$

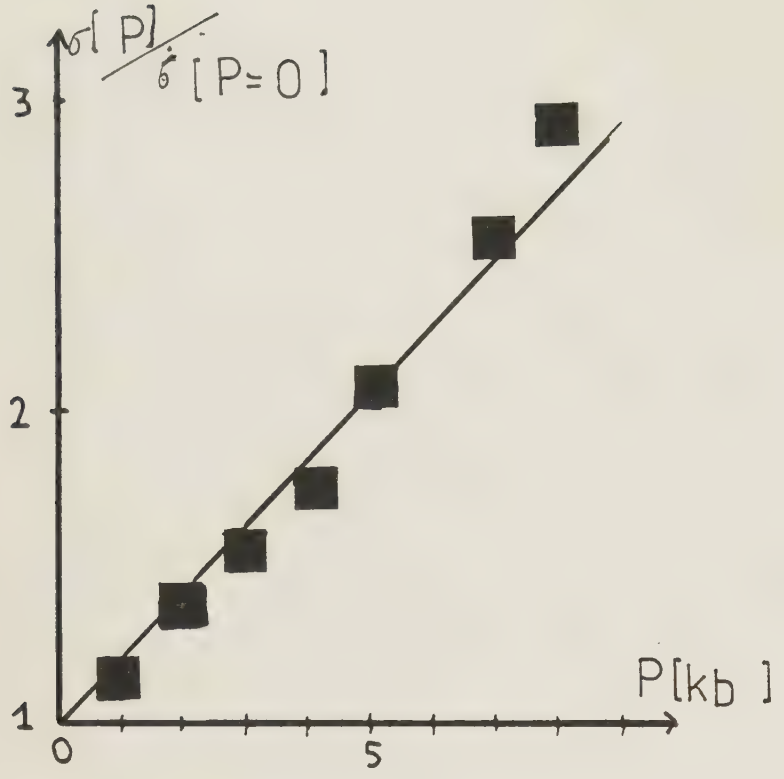
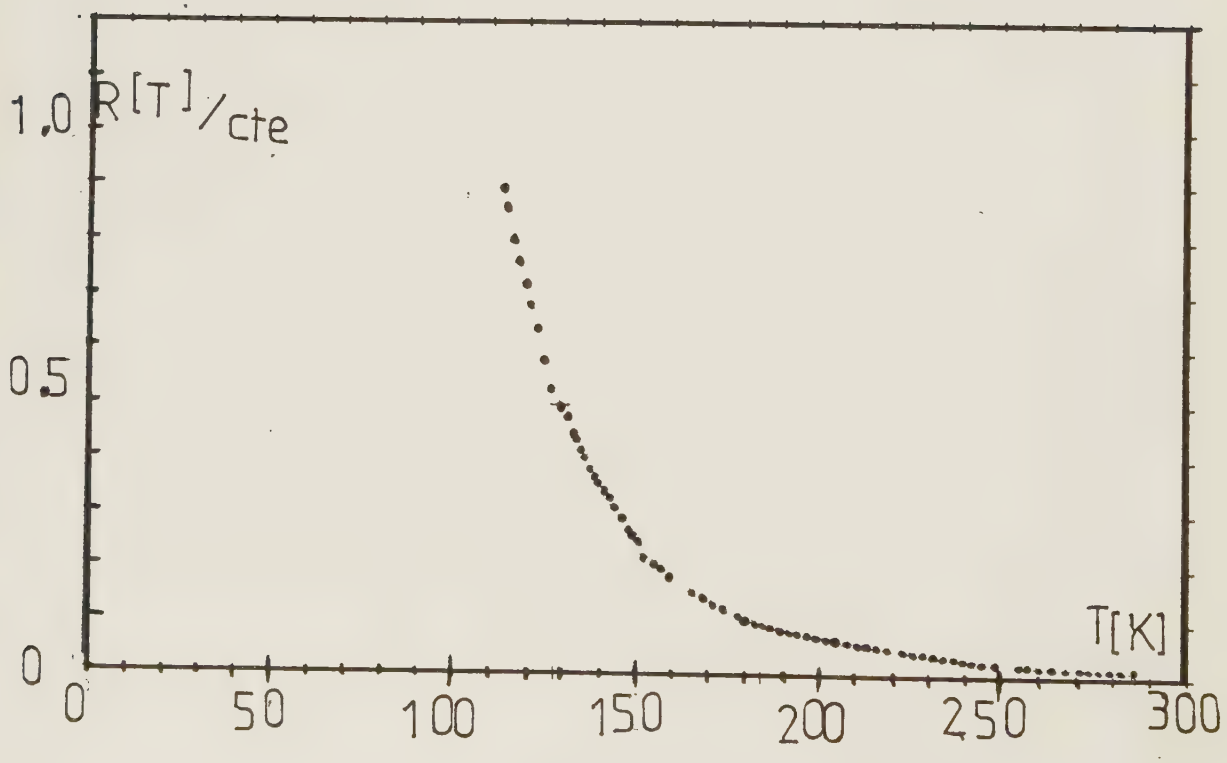


Figure 1: Température ambiante. La pression augmente la conductivité.

Figures 2: Refroidissements sous pression.



2 a: p = 2kb; le gap vaut 9 10^{-21} J

$(TMTTF)_2$- PF_6

Ce composé diffère de $(TMTSeF)_2$-PF_6 par le "remplacement" des atomes de sélénium par du soufre. Les propriétés de conduction sont radicalement transformées, dès la température ambiante. Seules quelques mesures de résistivité longitudinale ont été entreprises, sous une pression variant entre 2 et 12 Kb.

COMPORTEMENT SEMI-CONDUCTEUR:

La conductivité longitudinale ambiante est nettement inférieure à celle des deux autres composés étudiés (50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$): La pression produit une augmentation de 20% par kilobar environ. Les refroidissements (à l'azote liquide montrent un comportement activé pour toutes les pressions: les courbes (fig.2) sont parfaitement exponentielles.

Aux plus basses températures, les mesures de susceptibilité (1) indiquent une transition vers 15 K (à pression nulle); l'ordre de spin ne semble pas être incompatible avec l'existence du gap précédent.

Remarque:

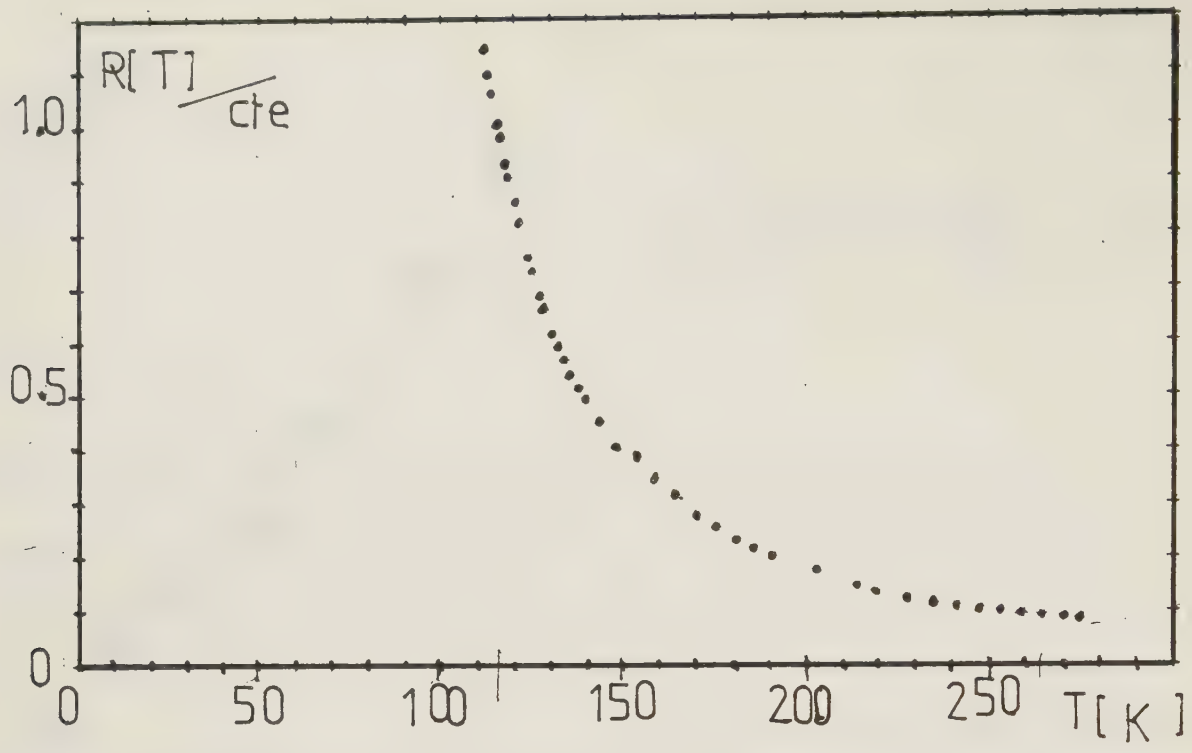
Ces mesures mettent en évidence le rôle important joué par le sélénium; la structure électronique du composé dépend fortement de la composition exacte de la molécule motif des chaînes conductrices, et de la nature précise de ses orbitales.

BIBLIOGRAPHIE:

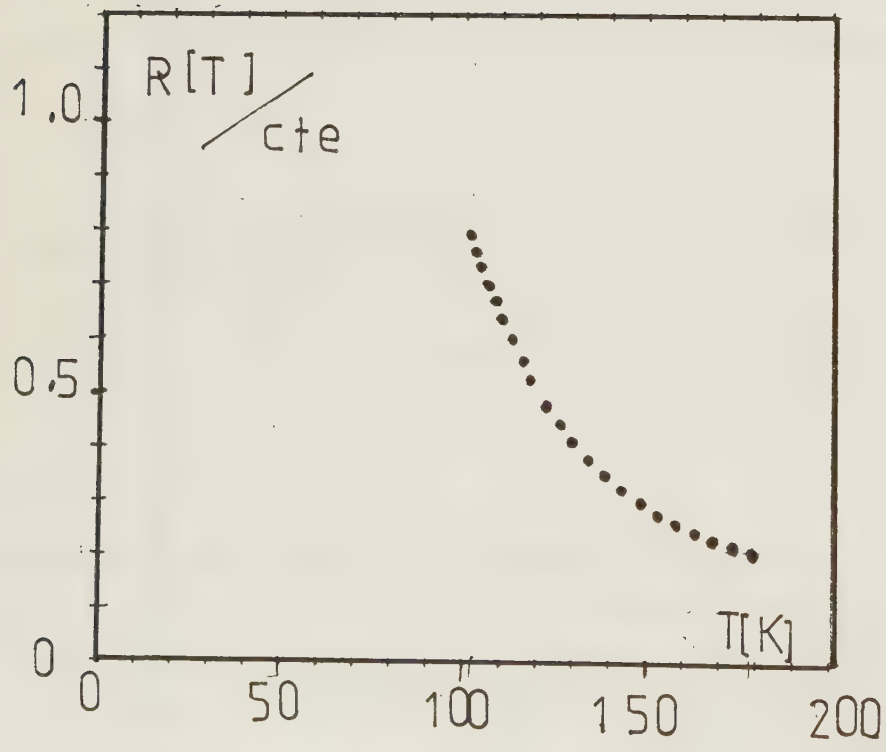
Etudes à pression nulle

- P.Delahes, C.Coulom, J.Amiell, S.Flandrois, E.Toreilles, J.M.Fabre, L.Giral: Mol.Cryst.liq.Cryst.Vol.50, p 43 1979.
- G.Brun, B.Liautard, S.Peytavin, M.Maurin, E.Toreille, J.M.Fabre, L.Giral, J.L.Galigné: Journal de Physique Colloque C7, suppl.au n°12, t 38, Déc 77.

(1) P.Delahes, C.Coulom, J.Amiell, S.Flandrois, Comm.Privée.



2 b : P = 4 kb
gap $6,6\ 10^{-21}$ J



2 c
P = 8 kb
$\Delta = 4,5\ 10^{-21}$ J

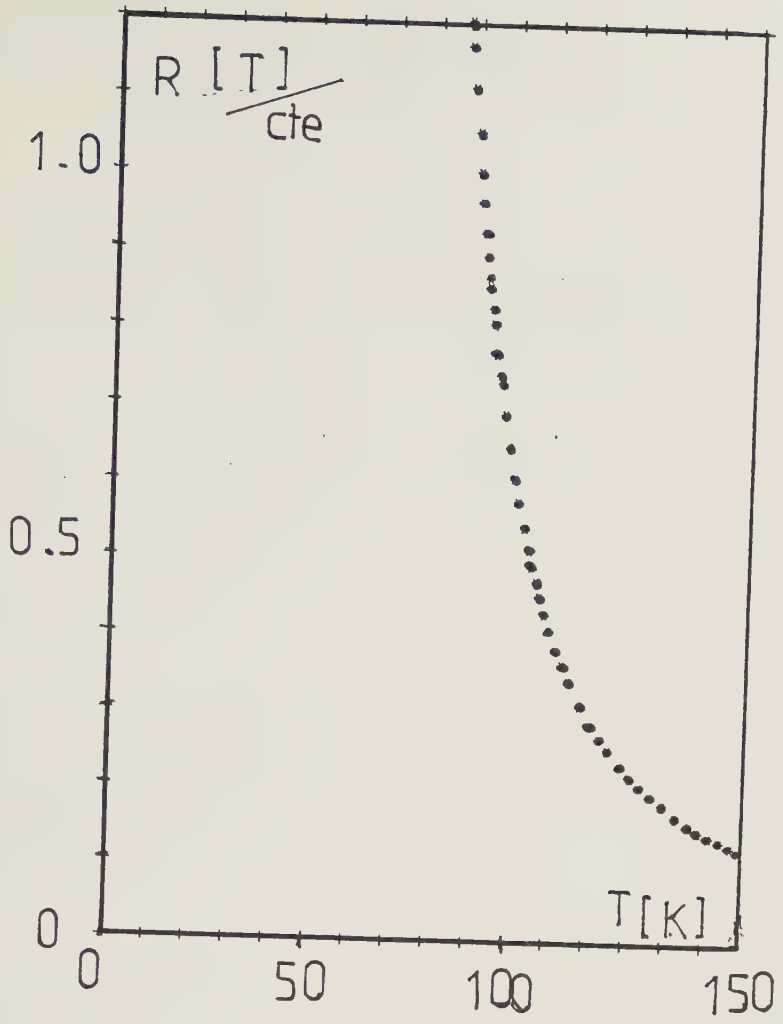


Fig.2d

P = 10 kb
$\Delta = 6{,}3\ 10^{-21}$ J

CONCLUSION

On peut retenir des observations effectuées sur $(TMTSeF)_2$-X:

1/ Une conductivité longitudinale relativement élevée ($500\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ à l'ambiante).

2/ La possibilité de stabiliser une supraconductivité sous pression pour certains de ces corps (Température de transition de l'ordre du degré Kelvin).

3/ Une absence de saturation de la résistivité en phase métallique, lorsque la pression a supprimé l'état isolant.

4/ Une grande sensibilité du comportement à la pression, à la composition précise des échantillons: la nature des groupements minéraux peut être déterminante; le"remplacement" du Sélénium de $(TMTSeF)_2$-PF_6 par du soufre [$(TMTTF)_2$-PF_6]rend le composé semi-conducteur.

5/ Il faut également noter l'absence de transition de Peierls, un ordre de spin lui étant préféré aux basses températures; on ne sait quels sont les mécanismes de conduction prépondérants (fluctuations?, rôle des atomes métalliques de Sélénium?). Signalons enfin que le rôle de la pression n'est pas élucidé, les mesures du pouvoir thermoélectrique ne concordent pas avec un élargissement de la bande de conduction.

Les composés $(TMTSeF)_2$-X, $(TMTTF_2$-X présentent donc des propriétés électriques variées et parfois surprenantes: cela justifie l'intérêt porté à leur étude, même au cas où une meilleure compréhension de leur physique ferait appel à des phénomènes plutôt classiques.

OBSERVATIONS RECENTES (Bibliographie)

- Supraconductivité de $(TMTSeF)_2$- AsF_6: M.Ribault, J.P.Pouget, D.Jérome, K.Bechgaard; R.Acad Sc Paris 291 B 145.
- Three new superconducting members of the family of (TMTSeF) salts $(TMTSeF)_2$-ClO_4; SbF_6; TaF_6.: S.S.Parkin, M.Ribault, D.Jérome, K.Bechgaard soumis au Journal of Physique C (Solid State Physics).
- Superconductivity in the family of organic salts based on the (TMTSeF) molecule $(TMTSeF)_2$-X; X= ClO_4, PF_6, AsF_6, SbF_6, TaF_6: S.S.Parkin, M.Ribault, D.Jérome, K.Bechgaard: soumis au Journal of Physics C (Solid State Physics).

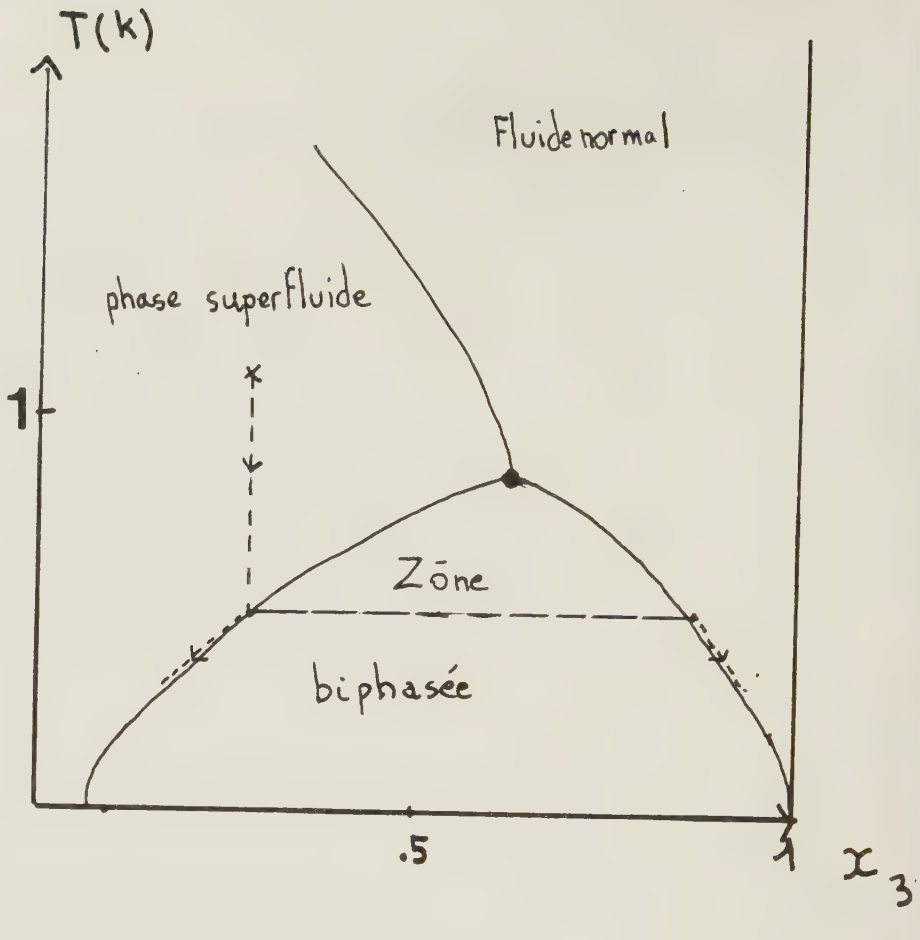
Figure 1:

Diagramme de phases du mélange binaire He_3-He_4

--- refroidissement à composition fixée

x_3 Concentration en hélium 3

La phase diluée présente une concentration non nulle à O Kelvin



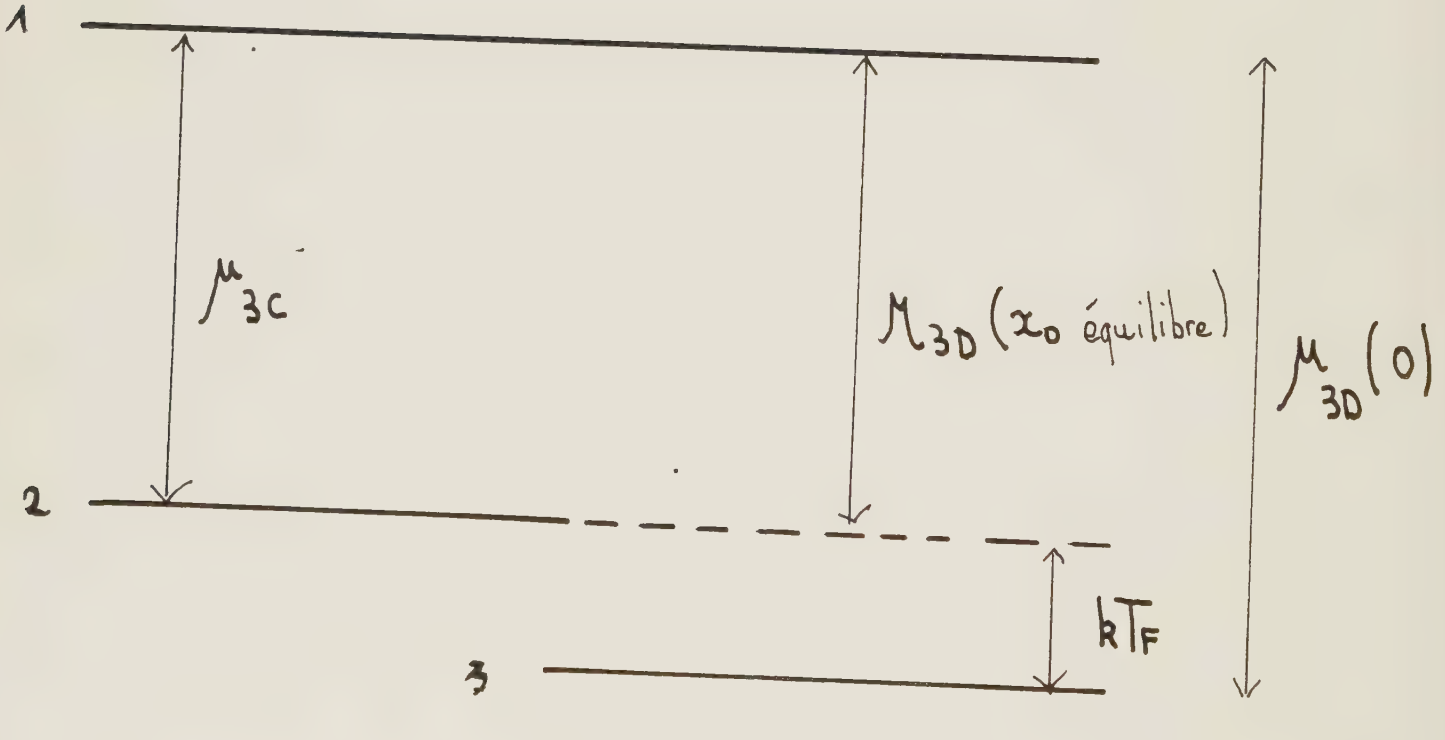


Figure 2: Les atomes d'He3 sont des fermions; en phase diluée, leur potentiel chimique dépend de leur concentration à cause du principe de Pauli. On introduit une température de Fermi T_F. Le taux de dilution est fixé par l'égalité des potentiels chimiques.

1: niveau d'un atome libre
2: énergie d'1 atome
3: niveau fondamental d'un seul atome d'He_3 dilué dans l'hélium 4

LE REFRIGERATEUR A DILUTION

LIMITE D'UN CRYOSTAT A EVAPORATION :

Le passage d'une mole d'hélium à l'état vapeur emporte une quantité d'énergie $T\Delta S$, en régime permanent réversible (lent) (S est l'entropie).

Si aux plus basses températures, S reste fini, la très faible pression de vapeur empêche tout pompage efficace. (limite 1,3K et 1,1mm Hg avec l'appareillage utilisé).

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU REFRIGERATEUR A DILUTION :

L'hélium 3, coûteux, est utilisé en circuit fermé ; c'est sa dilution dans de l'hélium 4, en phase liquide, qui provoque l'abaissement de la température du point froid. A ce niveau, la phase d'entropie élevée d'hélium 3 (diluée) occupe un volume fini même à une température nulle.

Cette propriété est une conséquence de caractères quantiques (voir paragraphe suivant).

La circulation est alors assurée par un pompage qui provoque la démixion du mélange dilué (l'hélium 3 étant principalement évaporé). La température du point de pompage est fixée suffisante pour permettre une circulation correcte de l'hélium 3 au sein du réfrigérateur.

L'hélium 3 est le fluide de cette machine thermique.

- Diagramme binaire He_3-He_4 :

Il comporte deux phases aux basses températures ; l'une est riche en hélium 3, fermion de spin $\frac{1}{2}$, l'autre contient surtout de l'hélium 4, de spin nul. La première, plus légère, flotte sur la seconde.

Lorsqu'on abaisse la température d'un mélange de concentration donnée, une démixion apparaît ; pour des températures proches

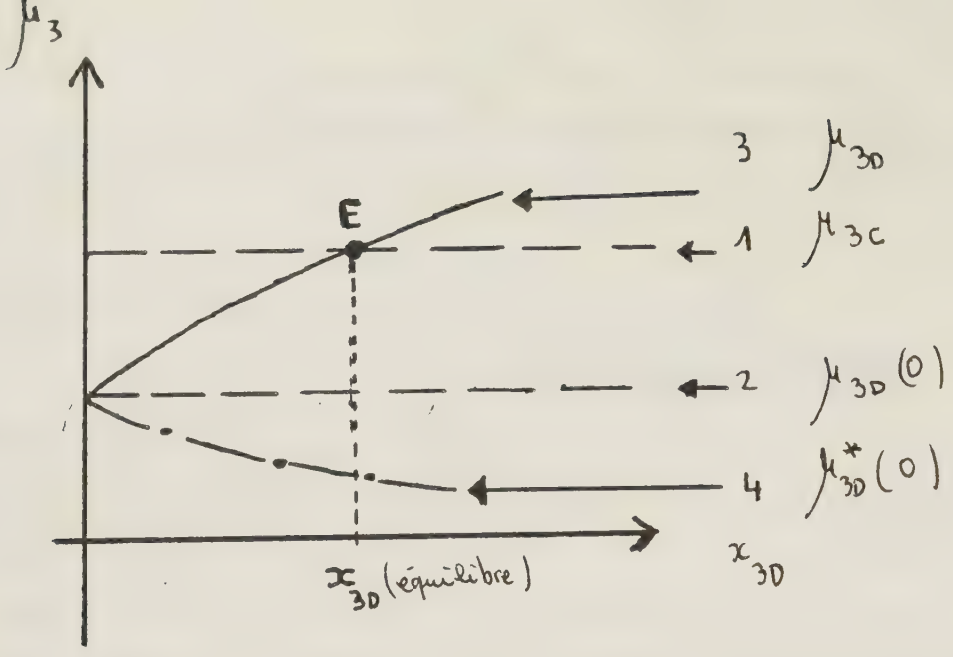
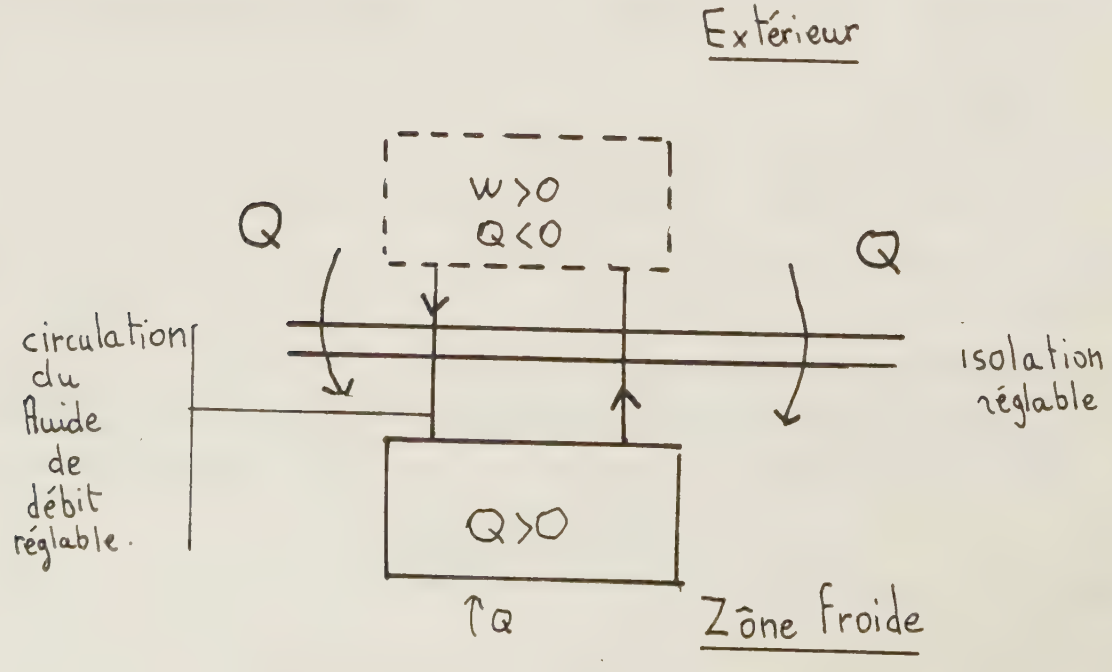


Figure 3:Potentiels chimiques de l'hélium 3

1: en phase liquide He_3 pure; 2: énergie du fondamental d'un seul atome dilu
3: potentiel chimique de l'hélium 3 dilué; 4: renormalisation du fondamental
L'équilibre (E) réalise l'égalité des potentiels chimiques des deux phases
en contact.

Figure 4: Le réfrigérateur à dilution est une machine thermique.



de OK, la concentration de l'hélium 3 diluée dans la phase riche en hélium 4 se stabilise à 0,064.

Cette propriété surprenante est d'origine quantique :fig.2

- Si l'on met en contact des solutions pures d'hélium 3 et d'hélium 4, à T = OK, la dissolution intervient : un atome unique d'hélium 3 possède un état fondamental de plus basse énergie dans l'hélium 4 qu'au sein de sa propre phase; mais elle est limitée : aux faibles concentrations, les fermions, hélium 3 se placent sur des niveaux d'énergie de plus en plus élevée, à la manière d'un gaz d'électrons libres; la dissolution s'arrête lorsque tous les états d'énergies intéressantes sont occupés dans l'hélium 4 (égalité des potentiels chimiques).

On associe à ce gaz de fermions dilués une température de Fermi : elle vaut 0,38 K ! (penser aux 10^4K d'un métal).

Dans les calculs (simples) il faut néanmoins renormaliser la masse de l'hélium 3 (interaction de l'hélium 4 environnant).

Remarque: aux plus fortes concentrations, l'interaction He_3 - He_3 modifie le modèle.

Cette concentration non nulle assure un volume fini d'une mole d'hélium 3 diluée dans l'hélium 4 (phase d'entropie élevée).

DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT :

Généralités

C'est une pompe à chaleur travaillant entre une zône froide, la mieux isolée possible, et l'extérieur. L'isolation est assurée par le bon choix des matériaux, la disposition des compartiments. Un vide contrôlé de l'espace environnant le point froid (gaz d'échange) permet de choisir la température du régime permanent. (fig.4).

Globalement, le fluide hélium 3 reçoit du travail d'une pompe, prend de la chaleur à la zône froide et en cède à l'atmosphère extérieure, via plusieurs intermédiaires.

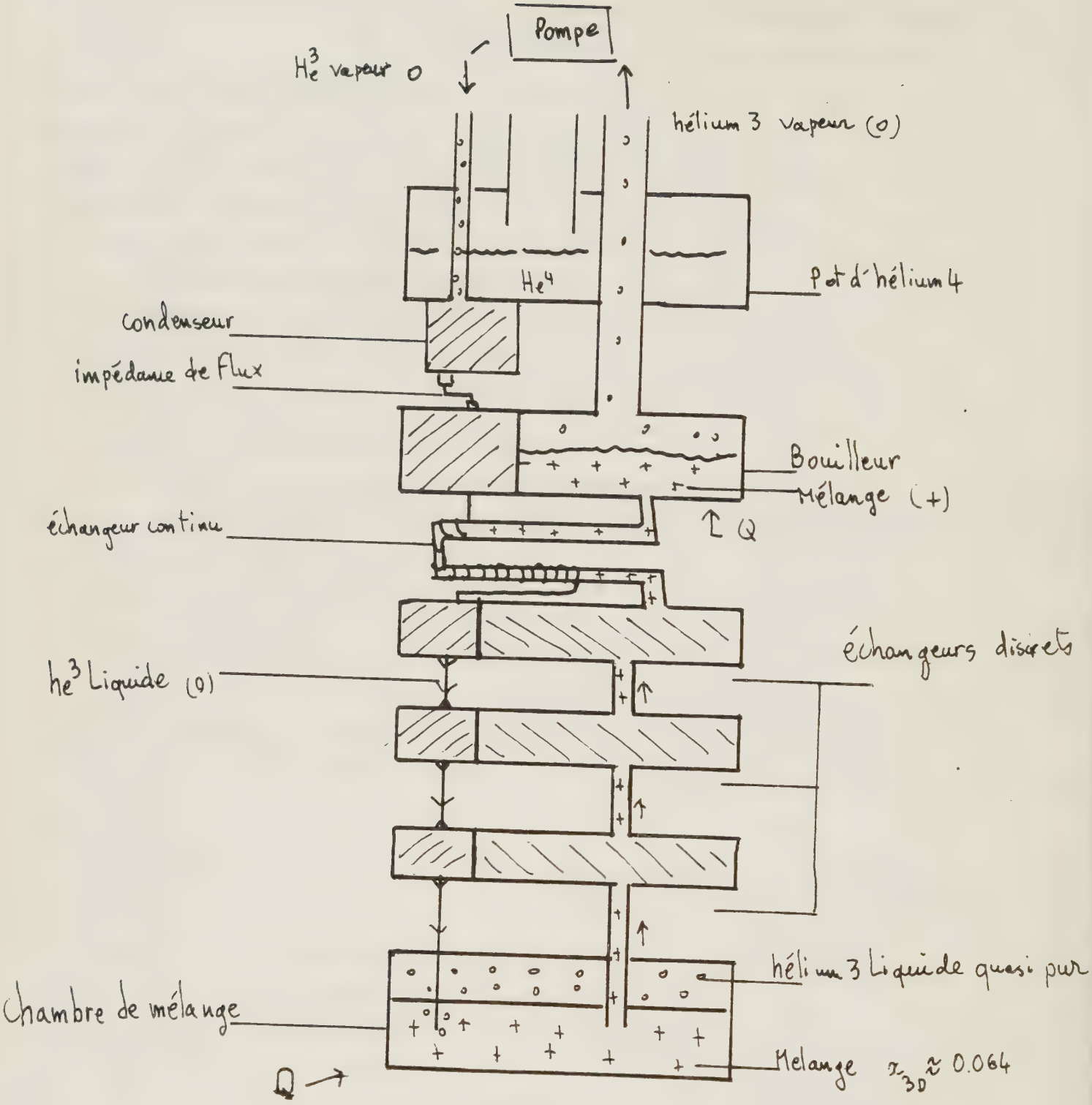


Figure 5: Schéma général du réfrigérateur à dilution
l'hélium 3 (O) circule principalement
l'hélium 4 (+) reste immobile en première approximation.

Description d'un cycle : (figure 5)

L'hélium 3, mu par une pompe à diffusion d'huile dans la partie supérieure du cryostat, arrive au condenseur (1,2K) : sous l'action du froid et de l'étranglement de sortie, il se condense.

Traversant ensuite des échangeurs thermiques (avec la phase diluée) il se refroidit par étape et pénètre la chambre de mélange, point froid en contact thermique avec l'objet à refroidir. La dissolution intervient.

Ensuite, sous l'action de gradients liés à la circulation générale (au pompage) il migre jusqu'au bouilleur, au sein de la phase diluée, riche en hélium 4. Là il est évaporé préférentiellement (masse légère) et évacué par la pompe.

La différence de masse des deux isotopes de l'hélium assure une bonne démixion au niveau du bouilleur.

La vitesse de circulation règle l'efficacité du cryostat; pour cela, on ajuste la température du bouilleur, qui doit être maintenue suffisante.

Pour 0,6 K, les pressions partielles sont de 0,3 p_a pour l'hélium 4 et de 9 p_a pour l'isotope léger.

La géométrie de l'orifice de pompage stoppe le film superfluide d'hélium 4 et limite donc son évaporation, néfaste au rendement de l'ensemble (mauvaise démixion), on recueille en général 90% d'hélium 3 par pompage sur la phase diluée, pourtant riche en hélium 4.

La circulation générale de l'hélium 3 est liée à la présence de gradients au sein de chacune des phases.

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES REGIMES PERMANENTS QUASI-REVERSIBLES (lents) :

- A la chambre de mélange :

A pression constante, la fonction appropriée est l'enthalpie.

H désigne l'enthalpie molaire, C les chaleurs molaires à pression constante ; on omet les indices de pression, on utilise les unités SI (Joules).

α) Phase concentrée (hélium 3 pur)

$$H_{3\bar{c}}(T) = H_{3\bar{c}}(O) + \int_o^T C_3(T)\,dT \qquad \text{indexation } 3\bar{c}$$

$T < 40$ m K , $H_{3c}(T) \approx H_{3c}(O) + 12\,T^2$ (Unités MKSA)

β) Phase diluée : on s'intéresse aux fonctions thermodynamiques de l'hélium 3 indexées par 3d.

$C_{3d} \approx 108\,T$ basses températures où $x_{3d} \approx$ cte (voir avant)

La dilution s'accompagne, d'un échange T_M $S = 84\,T_M^2$, à la chambre de mélange (index$_M$) de température T_M.

Ainsi donc, à la chambre de mélange où il y a équilibre des phases

$$H_{3d}^{eq}(T_M) = H_{3c}(O) + 96\,T_M^2 \qquad \text{(eq rappelle équilibre)}$$

γ) Bilan à la chambre de mélange :

$$\overset{\circ}{Q}_M + \overset{\circ}{n}_3 [H_{3c}(T_N) - H_{3c}(T_M)] = \overset{\circ}{n}_3 [H_{3d}^{eq}(T_M) - H_{3c}(T_M)] \qquad (10)$$

1 2 3

1 : chaleur absorbée par unité de temps ; $(\dot{Q}_M)$.

2 : le liquide pur arrive du dernier échangeur n° N et doit être refroidi à T_M (on suppose qu'il garde sa température en route).

3 : dilution de l'hélium 3 ;

$\dot{n}_3$: vitesse de circulation du fluide.

L'hélium 4 statique ne joue aucun rôle.

(10) donne (11) en remplaçant numériquement $\dot{Q}_M = \dot{n}_3(96\ T_M^2 - 12\ T_N^2)$

δ) Remarques :

Si $\dot{Q}_M = 0$ (limite), $T_N = 2{,}8\ T_M$, en pratique il faut optimiser les échangeurs (voir plus loin).

En régime non recyclé l'équation (11) devient $\dot{Q}_M = 84\ \dot{n}_3\ T_M$; on peut atteindre une température extrêmement basse pendant un court instant.

Une démixion imparfaite complique l'expression de (10), et nuit à l'efficacité du réfrigérateur.

- Le bouilleur (hélium 4 immobile)

Les échangeurs sont toujours supposés parfaits, comme pour l'équation 10.

On obtient (voir fig. 5) :

$$\dot{Q}_S + \dot{n}_3\ [H_{3c}(T_{cond}) - H_{3c}(T_S)] = \dot{n}_3\ L_{3d}\ (T_S\ ,\ x_{3ds}) \qquad (12)$$

1 2 3

1 $\dot{Q}_S$: chauffage du bouilleur (typiquement 0,7 m W) ;

2 : refroidissement du liquide pur arrivant du condenseur de température T_{cond}.

3 : vaporisation d'une mole d'hélium 3 dilué dans la phase riche en hélium 4 x_{3dS} représente la concentration d'hélium 3 dilué au niveau du bouilleur de température T_S ; L_{3d} est sa chaleur latente de vaporisation.

Au niveau du bouilleur x_{3dS} vaut 0,008 (voir plus loin) si l'on suppose la réversibilité.

Le meilleur fonctionnement, vitesse de rotation du fluide maximale s'obtient par un chauffage du bouilleur compatible avec le maintient du fonctionnement général (existence de la démixion au niveau de la chambre de mélange).

- L'équilibre de la phase diluée :

L'hélium 4 est superfluide ; l'hélium 3 doit combattre sa viscosité pour migrer le long de la phase diluée.

α) Pompage faible (reversibilité) :

On néglige les gradients responsables de la migration du fluide hélium 3.

Pour cette phase diluée, la variance s'écrit $v = c + 2 - \phi = 3$.

La pression étant fixée, la condition limite de la chambre de mélange T = 0,01 K x_{3d} = 0,064 détermine totalement le système (uniformité des potentiels chimiques). Ainsi pour une température de 0,7K (bouilleur) on trouve une concentration d'hélium 3 x_{3dS} égale à 0,008 : malgré cette faible concentration il est évacué préférentiellement par le pompage.

β) Pompage fort : les gradients ne sont plus négligeables, à la limite x_{3dS} = 0 on trouve une pression osmotique de 2 pascal pour la migration de l'hélium 3.

γ) Régime réel : l'hélium 3 migre sous l'action des gradients, freiné par sa viscosité, l'analyse des régimes réversible

n'est pas totalement exacte, elle décrit néanmoins les grandes lignes du fonctionnement.

- Bilan général, échangeurs :

α) Enthalpie le long de la phase concentrée (Rappel) :

$$H_{3c}(T) \simeq H_{3c}\ (T=0) + 12\ T^2\ \text{Jmole}^{-1}$$

β) Le long de la phase diluée :

(équilibre thermodynamique) : la condition limite de la chambre de mélange fixant tout, on obtient :

$$H_{3d(T)} = H_{3d}(T_M) + \int_{T_M}^{T} \left(\frac{\partial S_{3d}}{\partial T}\right)_p dT \quad ; \quad C_{3d} \simeq 108\ T$$

Si $T \gg T_M$, la condition limite sur la température ne joue plus guère.

$$H_{3d}(T) \simeq H_{3d}(T=0) + 54\ T^2$$

γ) Remarques :

$H_{3d}(T_M) = H_{3d}^{eq}(T_M)$ mais $H_{3d}(T) \neq H_{3d}^{eq}(T)$ dès qu'on n'est plus à la chambre de mélange (cela supposerait l'équilibre des phases à la température T et non à T_M).

Les fonctions concernent toujours l'hélium 3, pris sous ses diverses phases, qui seul ou presque circule.

δ) Bilan général :

Pour l'échangeur N par exemple nous avons (situé juste au dessus de la chambre) :

$$\dot{Q}_N + \dot{n}_3\ [H_{3c}(T_{N-1}) - H_{3c}(T_N)] = \dot{n}_3\ [H_{3d}(T_N) - H_{3d}(T_M)] \qquad 20$$

Rappelons $H_{3d}(T_M) = H_{3d}^{eq}(T_M)$

$\dot{Q}_N$ apport extérieur au niveau de cet échangeur.

Membre de gauche : refroidissement de l'hélium provenant de l'échangeur supérieur N-1 de température T_{N-1} ;

Membre de droite : réchauffement de la phase diluée provenant de la chambre de mélange.

Si l'on suppose les $\dot{Q}_N$ fixés (construction), les équations (20) sont de résolution unique, à condition de connaître deux températures :

Celle du bouilleur est fixée, l'équation 10 paramètre alors l'ensemble du réfrigérateur par $\dot{Q}_M$, chaleur reçue dans l'unité de temps par la chambre de mélange (pertes et surtout refroidissement de l'objet étudié).

Le rôle principal de l'échangeur continu est d'éviter une réévaporation de l'hélium 3, dans cette partie assez chaude du cryostat (la viscosité ne pose pas trop de problème).

Exemple de températures :

T_M : 10 mK ; T_N : 28 mK ; T_{N-1} : 65 mK ; T_{N-2} : 0,17 K ; T_{N-3} : 0,6 K.

Un gros objet sera plus difficile à refroidir : avec le cryostat de M. Ribault, on obtient 9 mK avec un petit objet, 20 mK avec la cellule autonome (c'est très bon).

Remarque :

On a supposé les échanges de chaleur entre les 2 fluides nuls en dehors des échangeurs ; entre deux échangeurs on a admis que chaque fluide était isolé et gardait sa température.

Pour obtenir une température de chambre minimale, on pourrait penser qu'il suffit de multiplier les échangeurs. En

fait, pertes et viscosité gênent : dans de trop grandes canalisations, des turbulences peuvent détruire les gradients thermiques, les pertes par viscosité interviennent dans de fins capillaires.

BREF APERCU DES DIFFICULTES DE PRINCIPE RENCONTREES DANS LA REALISATION D'UN REFRIGERATEUR A DILUTION

- Echangeurs :

Un échangeur est une résistance thermique :

Soit $R_{(T)} = \frac{\Delta T_{c-d}}{\dot{Q}_{c-d}}$

ΔT_{c-d} : différence de température entre les 2 phases, que l'on veur minimale .

$\dot{Q}_{c-d}$: échanges thermiques pendan l'unité de temps (courant)

R doit être minimale.

Un métal m sépare les 2 phases, soit T sa température

$$\Delta T_{cd} = \Delta T_{cm} + \Delta T_{md}$$

On a alors :

$$R(T) = R_1(T) + R_2(T)$$

R_1 : résistance du contact phase concentrée-métal.

R_2 : résistance du contact phase diluée-métal.

On montre alors pour de petits écarts ΔT autour de T (unités SI) :

$$R_1 = \frac{0,05}{S_1} T^{-3} \left(\frac{K^4 m^2}{W}\right) \quad R_2 = \frac{0,02}{S_2} T^{-3}$$

S_1 et S_2 sont les surfaces de contact métal-phase-concentrée et métal-phase-diluée.

R sera minimale pour $\frac{A_c^2}{A_o^2} = \frac{5}{2}$; $\frac{\Delta T_{cm}}{\Delta T_{md}} = \frac{A_c}{A_d}$

R_q : la dépendance en T^{-3} oblige à accroître la taille des échangeurs aux températures les plus basses.

- Viscosité, turbulence :

Si l'on compare les coefficients de viscosité, la situation optimale de ce point de vue exigerait des conduits de diamètre 1,7 fois plus larges pour la phase diluée, par rapport à ceux qui amènent l'hélium 3 pur.

Cette condition est contraire à la précédente, on arrive à concilier les deux par une géométrie bien choisie des échangeurs.

On ne peut élargir impunément les canalisations : des instabilités gravitationnelles apparaissent, détruisant les gradients responsables de la migration de l'hélium 3, augmentant les échanges de chaleurs (écoulement turbulent qui apporte de la chaleur vers le point froid).

L'hélium 4 transmet très vite toute turbulence ponctuelle à la totalité de la phase diluée.

Il faut donc éviter à tout prix de tels phénomènes, et donc limiter les diamètres des conduits ; par ailleurs une trop grande masse de fluide augmente l'inertie thermique.

MISE EN FONCTIONNEMENT (Fig.

La température du pot d'hélium 4 étant stabilisée par pompage (1,2 K), on injecte le mélange de quantité calculée selon les volumes des canalisations et échangeurs.

Il se condense alors en une seule phase liquide, le point le plus froid du cryostat n'étant qu'à 1,2 K.

On branche la circulation du fluide, en actionnant des pompes (à palettes puis à diffusion d'huiles) situées vers le haut du cryostat (phase gazeuse). La température du brouilleur

décroît, il devient le point le plus froid, la chambre de mélange suit par conduction thermique.

Lorsque la température est assez froide, la démixion s'amorce, les gradients de températures s'inversent en faveur de la chambre de mélange.

On chauffe alors le bouilleur légèrement, pour régler la vitesse de circulation du fluide hélium 3.

Le régime permanent est atteint dans le temps que met l'hélium 3 à parcourir un cycle.

APPAREILS DE MESURES : (Voir chapitres techniques opératoires).

Références générales sur le sujet :

Lounasmaa : Experimental principles and methods below 1 K , Academic Press London et New York.

Thèse Docteur-Ingénieur Laumond, 1972 Grenoble.

Thèse Frossati, 1978 Grenoble.